UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JÚLIA MACIEL CALAZANS

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE UM PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO EM BIOCARVÃO *VERSUS* CARVÃO
ATIVADO**

Recife

2024

JÚLIA MACIEL CALAZANS

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE UM PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO EM BIOCARVÃO *VERSUS* CARVÃO
ATIVADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Recife
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Calazans, Júlia Maciel.

Avaliação termodinâmica e cinética de um processo de adsorção de benzeno e tolueno em biocarvão versus carvão ativado / Júlia Maciel Calazans. - Recife, 2024.

38p : il., tab.

Orientador(a): Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2024.

Inclui referências.

1. hidrocarbonetos aromáticos. 2. processo adsortivo. 3. estudo cinético. 4. estudo termodinâmico. I. Cavalcanti, Jorge Vinicius Fernandes Lima. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

JÚLIA MACIEL CALAZANS

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE UM PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO EM BIOCARVÃO *VERSUS* CARVÃO
ATIVADO.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Aprovado em: 29/08/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. DSc. Antônio Demóstenes de Sobral (1º Avaliador)
Universidade Federal de Pernambuco

DSc. Jean Heliton Lopes dos Santos (2º Avaliador)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço os meus pais, Adolpho Calazans e Patrícia Calazans, por todo suporte, compreensão e paciência ao longo da construção da minha vida acadêmica, nada disso seria possível sem o apoio.

Agradeço especialmente o professor Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti pela paciência, disponibilidade, conhecimento, apoio e café durante o processo de orientação deste trabalho.

Por fim, agradeço a Universidade Federal de Pernambuco, ao Departamento de Engenharia e aos seus docentes pela oportunidade de aprendizado e desenvolvimento como profissional e futura engenheira química.

RESUMO

O estudo analisou a eficiência adsortiva em benzeno e tolueno em função da temperatura de um biocarvão em comparação com um carvão ativado comercial. O biocarvão foi produzido a partir de biomassa, um material abundante no Brasil devido à intensa atividade agrícola. Dessa forma, o uso da biomassa para produção de biocarvão surge como uma alternativa importante, especialmente considerando que questões ambientais são amplamente discutidas e a busca por soluções sustentáveis é cada vez mais incentivada. O benzeno e o tolueno, utilizados como adsorvatos no processo adsortivo, são compostos presentes nos efluentes da Indústria do petróleo, juntamente com outros compostos aromáticos denominados BTX, que são altamente prejudiciais à saúde humana. O biocarvão utilizado não foi ativado quimicamente, visando uma análise inicial de sua eficiência. O objetivo do estudo foi analisar a adsorção de benzeno e tolueno, separadamente comparando o biocarvão, obtido de produto de um processo de pirólise com um carvão ativado comercial, e um carvão ativado de origem comercial. Para o estudo cinético de adsorção, foram realizados uma série de experimentos em duplicata, em que várias amostras de mesma concentração dos analitos (benzeno 350 mg.L^{-1} e tolueno 200 mg.L^{-1}), e mesma massa de carvão *versus* volume da solução ($0,05 \text{ g}$ e $0,1 \text{ L}$), foram submetidas a diferentes tempos de adsorção, em experimentos individualizados para cada intervalo. Para o estudo de equilíbrio-termodinâmico foi utilizado a mesma relação massa/volume do estudo cinético para as seguintes temperaturas: 15°C , 25°C e 35°C . Os resultados mostraram que a cinética adsortiva se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem, e a isoterma de equilíbrio de Freundlich confirmou o deslocamento do equilíbrio para o sentido dessortivo quando do aumento da temperatura. As capacidades máximas de adsorção, determinadas pela Isoterma de Langmuir, a 15°C , foram $5,6 \text{ mol.kg}^{-1}$ para o benzeno e $3,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ para o tolueno, no carvão comercial; e $3,8 \text{ mol.kg}^{-1}$ para o benzeno e $3,7 \text{ mol.kg}^{-1}$ para o tolueno, no biocarvão. Apesar da diferença significativa entre os carvões, é importante destacar que o biocarvão ainda não foi ativado, o que poderia aumentar sua área superficial e dotar sua superfície com espécies químicas atrativas para a remoção de hidrocarbonetos, encorajando a continuação da pesquisa.

Palavras-chave hidrocarbonetos aromáticos; processo adsortivo; estudo cinético; estudo termodinâmico.

ABSTRACT

The study analyzed the adsorption efficiency of benzene and toluene as a function of temperature using a biochar compared to a commercial activated carbon. The biochar was produced from biomass, an abundant material in Brazil due to intensive agricultural activities. Utilizing biomass for biochar production emerges as an important alternative, especially considering the extensive discussions around environmental issues and the growing encouragement for sustainable solutions. Benzene and toluene, used as adsorbates in the adsorption process, are compounds present in petroleum industry effluents, along with other aromatic compounds known as BTX, which are highly harmful to human health. The biochar used was not chemically activated, aiming for an initial analysis of its efficiency. The objective of the study was to analyze the adsorption of benzene and toluene separately, comparing the biochar obtained from a pyrolysis process product with a commercial activated carbon. For the kinetic adsorption study, a series of duplicate experiments were conducted in which several samples with the same analyte concentrations ($350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for benzene and $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for toluene) and the same carbon mass-to-solution volume ratio (0.05 g and 0.1 L) were subjected to different adsorption times in individualized experiments for each interval. For the equilibrium-thermodynamic study, the same mass/volume ratio from the kinetic study was used at the following temperatures: 15°C , 25°C , and 35°C . The results showed that the adsorption kinetics fit the pseudo-first-order model, and the Freundlich equilibrium isotherm confirmed the shift of equilibrium towards desorption with increasing temperature. The maximum adsorption capacities, determined by the Langmuir Isotherm at 15°C , were $5.6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ for benzene and $3.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ for toluene on the commercial carbon; and $3.8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ for benzene and $3.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ for toluene on the biochar. Despite the significant difference between the carbons, it is important to highlight that the biochar has not yet been activated, which could increase its surface area and endow its surface with chemical species attractive for hydrocarbon removal, thereby encouraging further research.

Keywords: Adsorptive process; Aromatic hydrocarbon; Kinetic study; Thermodynamic study.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural plana do benzeno.....	17
Figura 2 - Fórmula estrutural plana do tolueno.....	18
Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção.	21
Figura 4 - Frasco âmbar com dupla vedação	27
Figura 5 - Cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector UV	27
Figura 6 - Sistema de filtração	29
Figura 7 - Curva analítica do benzeno	30
Figura 8 - Curva analítica do tolueno	30
Figura 9 - Isotermas de adsorção: benzeno em carvão comercial (C1).....	33
Figura 10 - Isotermas de adsorção: benzeno em biocarvão (C2)	33
Figura 11 - Isotermas de adsorção: tolueno em carvão comercial (C1).....	34
Figura 12 - Isotermas de adsorção: tolueno em biocarvão (C2)	34
Figura 13 - Estudo cinético adsorptivo do benzeno ao longo do tempo.....	35
Figura 14 - Estudo cinético adsorptivo do tolueno ao longo do tempo.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Padrão de lançamento de efluentes	18
Tabela 2 - Parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos do processo adsorptivo de benzeno e tolueno em dois carvões	32
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos do processo adsorptivo de benzeno e tolueno em dois carvões.....	36

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivos específicos	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)	17
2.2 ADSORÇÃO	19
2.3 CARVÃO ATIVADO.....	20
2.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO	20
2.4.1 Isoterma de Langmuir	21
2.4.2 Isoterma de Freundlich.....	22
2.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	22
2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 MATERIAIS	26
3.1.2 Metodologia Analítica e Preparo dos Padrões	26
3.1.3 Estudo Adsorativo	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.2 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	31
4.3 CINÉTICA	35
5. CONCLUSÃO.....	37
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

A água desempenha um papel essencial para a vida no planeta Terra. Embora três quartos da superfície terrestre seja coberta por água, pesquisas sobre a distribuição desse recurso na superfície mostram que a maior parte, 96,5%, está nos oceanos, enquanto apenas 2,53% é água doce. Dessa água doce, somente 0,6% está acessível, encontrada em lagos, rios, aquíferos subterrâneos e na atmosfera (Silva; Pereira, 2019). A água disponível é majoritariamente utilizada na agricultura (70%), seguida pelo uso industrial (22% e uso doméstico e comercial (8%) (Pena, 2024).

A indústria petrolífera é uma grande consumidora de água, requerendo volumes significativamente maiores em comparação com a produção de petróleo (Hendges *et al.*, 2021). Além disso, o efluente gerado no processo é considerado o maior rejeito dessa indústria e é a principal fonte de contaminantes para o oceano em operações *offshore* assim como em corpos hídricos ou solos para atividades *onshore* (Nascimento, *et al.* 2020).

Os efluentes originados da indústria petrolífera são ricos em poluentes de origem orgânica e inorgânica, contendo compostos como hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, compostos orgânicos nitrogenados, surfactantes ou fenóis, compostos com grande potencial poluente e carcinogênico (Sharma *et al.*, 2024), cujas concentrações desses poluentes estão diretamente relacionadas a composição do petróleo refinado.

Dessa complexa mistura de substâncias químicas, pode-se destacar compostos como benzeno e tolueno, BT, compostos aromáticos de baixo peso molecular. São solventes aromáticos de interessante aplicação industrial, sendo utilizados principalmente para a produção de polímeros e tintas (Gama, 2023). No entanto, é fundamental ressaltar que, apesar dos benefícios proporcionados pelo BT na indústria petrolífera, esses compostos são os mais contaminantes devido a sua maior solubilidade e mobilidade da fração da gasolina (Meena *et al.*, 2021). Portanto, medidas de segurança e controle ambiental são essenciais para mitigar os impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente. O manejo adequado desses compostos, juntamente com investimentos em tecnologias de controle de

emissões e tratamento de resíduos, é fundamental para garantir a sustentabilidade e a segurança das operações industriais.

Para um tratamento eficaz desses efluentes ricos em BT outros compostos poluentes é necessária uma combinação de processos como separação física, oxidação química, filtração por membranas, decomposição biológica e adsorção (Waelkens, 2010).

No tratamento de efluentes, a adsorção é uma excelente alternativa para o tratamento desses efluentes ricos em BT devido a sua alta capacidade de remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, possibilidade de recuperação e de reutilização do material adsorvente (Jayawardhana *et al.*, 2019). Nesse contexto, o carvão ativado surge como um adsorvente convencional amplamente utilizado devido à sua porosidade e grande área superficial (Sena; Barbosa 2020).

Uma vantagem marcante do biocarvão é sua origem renovável e potencialmente de baixo custo, alinhando-se com princípios de sustentabilidade (Mihelcic; Zimmerman, 2020). Além disso, sua produção pode contribuir para a gestão de resíduos agrícolas e para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação termodinâmica e cinética abrangente de um processo de adsorção em biocarvão de benzeno e tolueno (BT) em meio aquoso.

1.1.1 Objetivos específicos

- Avaliar as condições termodinâmicas de adsorção de BT, em sistemas de equilíbrio a 15°C, 25°C e 35°C;
- Estimar a eficiência adsortiva do biocarvão, comparado com o carvão ativado, para estes sistemas adsorvente-adsorvato.
- Empregar ferramentas matemáticas computacionais para ajustar os dados experimentais aos modelos adsortivos clássicos, incluindo Langmuir e Freundlich para o equilíbrio, e Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

para o estudo cinético, com o intuito de analisar e validar os resultados obtidos no estudo adsorptivo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)

Os hidrocarbonetos aromáticos, benzeno, tolueno e xilenos, coletivamente conhecidos como BTX, são essenciais na indústria petrolífera. Durante o processo de refino do petróleo, se originam dois tipos de derivados: os de origem olefínica como o eteno, propeno, buteno e butadieno ou de origem aromática, como benzeno, tolueno, xilenos e fenóis. Esses compostos aromáticos possuem uma grande aplicabilidade industrial, desde a produção de produtos químicos a tintas (Chen *et al.*, 2021).

O benzeno (C₆H₆) é um líquido incolor em temperatura ambiente, altamente inflamável e volátil, amplamente utilizado como matéria-prima para a produção de uma variedade de produtos, incluindo plásticos, resinas, tintas, borrachas e pesticidas (Allinger *et al.*, 2023). Sua versatilidade e propriedades químicas o tornam indispensável em muitos processos industriais. No entanto, é importante ressaltar que o benzeno também é reconhecido como um carcinogênico humano, exigindo precauções rigorosas durante seu manuseio e processamento.

Figura 1 - Fórmula estrutural plana do benzeno

Fonte: Allinger *et al.* (2023)

O tolueno (C₆H₅CH₃), também conhecido como metil-benzeno, outro componente do BTX, é frequentemente empregado como solvente em diversas aplicações industriais, como na fabricação de tintas, vernizes, adesivos e produtos de limpeza. Além disso, é utilizado na produção de explosivos, plásticos e produtos farmacêuticos. Sua presença é essencial na cadeia produtiva, contribuindo para a fabricação de uma ampla gama de produtos consumidos em todo o mundo.

Figura 2 - Fórmula estrutural plana do tolueno

Fonte: Allinger *et al.* (2023).

É importante salientar que, embora o benzeno e o tolueno sejam amplamente utilizados na indústria, medidas de segurança adequadas devem ser implementadas para minimizar os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (2011) estabelece os padrões de qualidade para o lançamento de efluentes de fontes pontuais, como indústrias e estações de tratamento de esgoto, em águas superficiais. Na legislação, é possível consultar os limites para diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos, incluindo temperatura, pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), metais pesados e compostos orgânicos específicos que os efluentes devem seguir antes de serem liberados de volta ao meio ambiente. Na tabela 1, está descrito os padrões de concentração máximo para BT.

Tabela 1 -Padrão de lançamento de efluentes

Parâmetros orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L

Fonte: Brasil (2011).

A fiscalização e o cumprimento das normas estabelecidas pela Resolução CONAMA 430/211 são de responsabilidade dos órgãos ambientais estaduais e municipais, que devem monitorar regularmente a qualidade dos efluentes e dos corpos d'água receptores. Em caso de descumprimento, podem ser aplicadas sanções administrativas, incluindo multas e a suspensão de atividades.

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa no qual as moléculas de um fluido interagem com a superfície de um sólido e são aderidas. As moléculas que aderem ao sólido são conhecidas como adsorvatos, enquanto a superfície aderente é conhecida como adsorvente.

Em relação a natureza das forças envolvidas, pode-se classificar a adsorção em dois tipos, a adsorção física, onde a adesão molecular do fluido e adesão da superfície ocorrem puramente por diferentes atrações eletrostáticas e atrações de Van Der Waals; e a adsorção química, no qual as moléculas de fluido reagem quimicamente com a superfície do material, isto é, tem uma reação química com a superfície e forma um composto químico (Ruthven, 2006).

A adsorção física é uma reação que demanda menos energia e é reversível, enquanto a adsorção química demanda muito mais energia para que ocorra a reversão, sendo, na prática, irreversível. Por outro lado, a adsorção química possui uma especificidade maior do que a adsorção física, uma vez que a adsorção química exige que haja uma afinidade química entre as moléculas do fluido e a superfície adsorvente (Ruthven, 2006).

O processo de adsorção é amplamente utilizado na indústria devido à sua alta eficiência na remoção de contaminantes e separação de componentes, baixo custo e capacidade de regeneração e reutilização (Álvarez-Torrellas *et al.*, 2017).

Na indústria de tratamento de água, a adsorção é empregada para remover impurezas orgânicas e inorgânicas, incluindo metais pesados, compostos orgânicos voláteis e outras substâncias tóxicas. No controle de poluição do ar, a adsorção é fundamental para capturar e eliminar poluentes gasosos e vapores. Adsorventes como carvão ativado, alumina e sílica são amplamente utilizados para remover compostos orgânicos voláteis, dióxidos de enxofre (SO₂) e outros poluentes industriais (Bansal; Goyal, 2005).

Na indústria petroquímica, a adsorção é essencial para a purificação e separação de produtos químicos. Em processos como a produção de gás natural e refino de petróleo, a adsorção é utilizada para remover impurezas como água, dióxido de carbono (CO₂) e compostos sulfurados (Mello, 2023).

2.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um adsorvente utilizado na adsorção de contaminantes em meio aquosos, principalmente por conta de sua eficiência devido à alta afinidade de captura de moléculas por interação química e alta taxa de dessorção devido a sua alta área superficial específica (Guilarduci, *et al.* 2006).

No Brasil, a produção de carvão ativado tem uma importância crescente. O país é um dos maiores produtores de carvão vegetal, principalmente devido à abundância de florestas e práticas agrícolas que geram resíduos, como cascas de coco e caroços de açaí, usados como matérias-primas na produção de carvão ativado (Linhares; Marcílio; Melo, 2016). A indústria brasileira de carvão ativado atende a uma variedade de setores, incluindo o tratamento de água e efluentes, a indústria de bebidas (como a purificação de açúcar e álcool) e a indústria de petróleo e gás, onde é utilizado na remoção de contaminantes.

As empresas brasileiras produtoras de carvão ativado de maior faturamento são a CCX Carvão, biocarbono e GTNH, com R\$ 2.2 Bi, R\$ 182,4Mi e R\$ 154,4Mi, respectivamente. Com produção atendendo tanto para o mercado interno quanto para exportação (ECONODATA, 2024). De acordo com o Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (2017), a produção brasileira é favorecida pela disponibilidade de biomassa, que oferece uma alternativa sustentável e renovável às fontes tradicionais de carvão ativado baseadas em carvão mineral.

A sustentabilidade é um aspecto importante na produção de carvão ativado no Brasil. A utilização de resíduos agrícolas e florestais não apenas reduz o desperdício, mas também contribui para a gestão sustentável dos recursos naturais. Além disso, a produção de carvão ativado a partir de biomassa pode gerar créditos de carbono, beneficiando economicamente as empresas produtoras e contribuindo para os esforços globais de mitigação das mudanças climáticas.

2.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são equações obtidas de forma empírica que descrevem a quantidade do composto adsorvido pela quantidade de adsorvato em equilíbrio a uma temperatura fixa (Ruthven, 2006). Normalmente, as isotermas são plotadas em gráficos para realização do estudo da adsorção como avaliação da quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida ou se o adsorvente é

economicamente viável para adsorção de um composto específico, conforme a Figura 3.

Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção.

Fonte: Nascimento *et al.* (2020).

Isoterma linear indica que a adsorção é proporcional a concentração do fluido, não havendo capacidade máxima de adsorção (ainda definida). Ao passo que a Isoterma convexa ou não favorável indica que o processo é desfavorável devido à baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Por fim, a isoterma favorável ou extremamente favorável, também conhecidas como côncava, indicam que é possível a adsorção que altas quantidades de adsorvato mesmo em pequenas concentrações.

2.4.1 Isoterma de Langmuir

De acordo com a teoria de Langmuir (1916), fundamentada originalmente a partir das seguintes suposições: Todos os sítios de adsorção são equivalentes, as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e a superfície é uniforme. A adsorção ocorre em uma monocamada, uma molécula se liga a um único sítio, existe um número definido de sítios. Sendo representado pela isoterma de Langmuir (1916), equação 1.

$$q^* = \frac{q_{\text{máx}} K_D C^*}{1 + K_D C^*} \quad (1)$$

Sendo:

- q^* = quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (determinado através da Equação 4);
- $q_{máx}$ = capacidade máxima de adsorção;
- K_D = constante de Langmuir;
- C^* = Concentração de adsorvato na fase líquida em equilíbrio.

2.4.2 Isotherma de Freundlich

O modelo de Freundlich (1906) possui características empíricas e considera, diferentemente ao de Langmuir, uma distribuição logarítmica dos princípios ativos e admite adsorção em multicamadas, em superfícies heterogêneas. O modelo proposto é amplamente utilizado em sistemas heterogêneos como compostos de origem orgânica ou outras espécies químicas que interagem facilmente com o carvão ativado (Foo; Hameed, 2010). Sendo representado pela isoterma, equação 2.

$$q^* = K (C^*)^{1/n} \quad (2)$$

Sendo:

- q^* : capacidade de adsorção;
- K : constante de Freundlich;
- $1/n$: parâmetro empírico denominado fator de heterogeneidade;
- C^* : concentração de adsorvato na fase líquida.

O valor de n é um parâmetro empírico que indica se o processo de adsorção é favorável, ou não. Sendo “ n ” entre $1 < n < 10$, para o processo favorável.

2.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, incluindo a natureza do adsorvente, do adsorvato e as condições operacionais. No caso do adsorvente, aspectos como grupos funcionais presentes na superfície, área superficial, tamanho dos poros e densidade são determinantes. Já para o adsorvato, o tamanho molecular, a acidez ou basicidade e a solubilidade são fatores diretamente envolvidos. Ademais, condições operacionais como a natureza do

solvente, pH, pressão e temperatura também desempenham um papel crucial no processo (Nascimento *et al.*, 2020).

De forma geral, a temperatura impacta de forma direta na taxa de difusão das moléculas de adsorvato em toda a camada limite externa e interna nos poros do adsorvente, uma vez que, com o aumento da temperatura há uma diminuição da viscosidade da solução. Além disso, impacta no estado de equilíbrio da adsorção para determinado adsorvato (Dogan; Alkan; Demirbas, 2006).

A partir de dados de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas é possível determinar grandezas termodinâmicas, como a variação de entalpia (ΔH°) e energia de Gibbs (ΔG°) no estado padrão (Nascimento *et al.*, 2020).

A variação de entalpia (ΔH°) reflete o calor envolvido no processo de adsorção sob pressão constante. Quando o valor da entalpia é positivo, isso indica que o processo é endotérmico, ou seja, absorve calor. Por outro lado, um valor negativo de entalpia sugere um processo exotérmico, no qual há liberação de energia (Cantuaria, 2014).

Enquanto a variação da energia de Gibbs (ΔG°) reflete sobre a espontaneidade do sistema adsortivo. Ou seja, valores negativos de energia de Gibbs indicam que o processo é favorável quando do aumento da temperatura, aplicando o mesmo conceito (inverso), quando o valor da energia de Gibbs é positiva.

Para determinar as variações de entalpia padrão (ΔH°), entropia padrão (ΔS°), e energia de Gibbs padrão de um sistema (ΔG°), é essencial conhecer os valores da constante de equilíbrio em diferentes temperaturas e aplicar a Equação de Van't Hoff, expressa pela equação 3, e/ou a Equação básica do segundo princípio da termodinâmica em pressão constante, expressa pela equação 4.

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Sendo:

- R : Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$);
- T : temperatura (K);
- K_{eq} : constante de equilíbrio.

Nessa equação, a inclinação da reta fornece o valor da variação da entalpia (ΔH°), enquanto o coeficiente linear revela o valor da variação da entropia (ΔS°).

2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A partir do estudo da cinética é possível determinar a capacidade adsorviva e o tempo no qual as amostras atingirão a condição de equilíbrio de adsorção. O cálculo da quantidade de adsorvato no tempo “t” pode ser descrita através de balanço de massa apresentado na equação 5.

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad (5)$$

Sendo:

- q_t : quantidade de material adsorvido no tempo t;
- C_0 : Concentração inicial da solução;
- C_t : Concentração no tempo “t” da solução;
- m : massa do adsorvente;
- V : volume da solução.

A literatura oferece diferentes modelos matemáticos para explicar os mecanismos que ocorrem no processo de adsorção, os quais descrevem a ordem da reação e se baseiam na concentração da solução remanescente. Como por exemplo: Cinética de Pseudo-primeira ordem e cinética de Pseudo-segunda ordem. A partir da equação 5, é possível derivar a equação 6 ao desenvolver a expressão para a variação com o tempo (dq/dt).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n(q_{eq} - q_t)^n \quad (6)$$

Sendo:

- K : constante cinética que varia de acordo com a ordem do modelo;
- n : ordem do modelo cinético adotado (primeira ou segunda ordem).

Sendo assim, obtêm-se as equações para os modelos de pseudo-primeira ordem, equação 7, e pseudo-segunda ordem, equação 8, conforme demonstradas a seguir (Molina *et al.*, 2023):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{q_{eq} \cdot t}{\frac{1}{K_2 q_{eq}} + t} \quad (8)$$

Sendo:

- k_1 : constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
- k_2 : constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
- t : tempo de adsorção (min).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Carvão

O estudo foi realizado a partir do uso de dois carvões, um de origem comercial e um biocarvão. O carvão comercial foi da marca Synth, identificado como C1, comprado pelo laboratório de cromatografia industrial e no seu rótulo não possui identificações de quais processos de ativação foram realizados. O biocarvão utilizado, denominado C2, foi obtido através do resíduo de um gaseificador, pelo Laboratório de Carvão Ativado, da Universidade Federal da Paraíba, e não passou por um processo de tratamento químico para ativação. A granulometria dos carvões foi padronizada por meio de maceração com pistilo e almofariz, seguida de peneiramento em peneira de 100 Mesh com abertura de 0,150 mm.

A obtenção deste material, e a caracterização destes carvões, já foi publicada em artigos anteriores (Nascimento *et al.*, 2021a; Nascimento *et al.*, 2021b), sendo performadas análises de difratometria de raios-x, análise de área superficial específica (segundo a Isoterma BET), e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.1.2 Metodologia Analítica e Preparo dos Padrões

As soluções, para a construção da curva analítica e para o estudo adsorptivo, foram preparadas utilizando benzeno padrão analítico (PA) e tolueno de padrão analítico (PA), ambos com 99,99% de pureza, dissolvidos em metanol (para a curva analítica) e em água destilada (para os ensaios adsorptivos).

Foram preparadas duas soluções estoque de 350 mg.L⁻¹ de benzeno e tolueno em metanol (NEON®, 99,99%). Destas soluções, foram performadas diluições de 7 mg.L⁻¹, 14 mg.L⁻¹, 21 mg.L⁻¹, 35 mg.L⁻¹, 70 mg.L⁻¹, 105 mg.L⁻¹, 140 mg.L⁻¹, 245 mg.L⁻¹ e 350 mg.L⁻¹. Estas soluções foram filtradas em papel de filtro qualitativo (mesmo estando limpas, para a quantificação do efeito adsorptivo do próprio papel de filtro), e acondicionadas em frascos âmbar de 100 mL com dupla vedação (batoque e tampa) conforme apresenta a Figura 4.

Figura 4 - Frasco âmbar com dupla vedação

Fonte: o autor (2024).

Posteriormente, estas soluções foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC em inglês). Para estas análises, realizadas em duplicata, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) Shimadzu LC-6A Liquid Chromatograph, com o detector UV, em comprimento de onda igual a 254 nm. O sistema foi composto por uma fase estacionária dotado de uma coluna Phenomenex Luna C18 250 mm, 4,6 mm e 5,0 μm , e uma fase móvel constituída por acetonitrila (grau HPLC) e água (60/40 v/v), com vazão 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme apresenta a Figura 5.

Figura 5 - Cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector UV

Fonte: o autor (2024).

Para cada amostra, foram realizadas análises em duplicata. A injeção no cromatógrafo foi feita com uma seringa de 1000 μL , garantindo volume suficiente para preencher e realizar a lavagem do looping amostral de 20 μL , evitando quaisquer resquícios de amostras de análises anteriores.

O software utilizado para a leitura dos resultados foi o Peak II e Peak 2.83. Foram então construídas curvas analíticas, correlacionando a área cromatográfica obtida, como uma função das concentrações dos analitos.

3.1.3 Estudo Adsorativo

O estudo adsorativo foi conduzido em duas fases distintas, empregando carvão comercial (C1) e biocarvão (C2) como adsorvente, sendo administrados da mesma forma tanto para adsorção do benzeno quanto para o tolueno.

Todos os sistemas montados para as etapas seguintes foram preparados em frascos âmbar com dupla vedação, visando minimizar ao máximo a evaporação do analito. Essa precaução foi necessária, pois os analitos demonstraram ser extremamente voláteis e de difícil manuseio.

Por essa razão, cada sistema preparado foi analisado imediatamente ao término do experimento, não sendo possível deixar a solução aguardando a conclusão dos outros experimentos. O sistema utilizado para filtração do carvão foi composto de: suporte universal, garra para funil, funil, béquer de rejeitos, papel de filtro qualitativo, conforme ilustra a Figura 6.

Para o estudo cinético, foi realizado uma série de experimentos em duplicata, em que várias amostras de mesma concentração dos analitos (benzeno 350 mg.L^{-1} e tolueno 200 mg.L^{-1}), e mesma massa de carvão *versus* volume da solução (0,05 g e 0,1 L), foram submetidas a diferentes tempos de adsorção, em experimentos individualizados para cada intervalo. A partir do estudo cinético, foi determinado o tempo de equilíbrio do processo, e os parâmetros da modelagem de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Assim, foi possível observar a adsorção ao longo do tempo, e analisar como esse fenômeno se comporta, verificando sua influência nos resultados. Os tempos utilizados nesta etapa foram controlados por um cronômetro, visando garantir um

melhor controle de cada amostra preparada. Foram preparados seis sistemas com tempos de 1, 3, 10, 30, 60 e 90 minutos, respectivamente, em temperatura ambiente de 25°C, sob agitação de 150 RPM em uma mesa agitadora (Marconi, modelo MA-420).

Para o estudo de equilíbrio-termodinâmico foi utilizado a mesma relação massa/volume do estudo cinético e uma mesa agitadora com aquecimento a 25°C (temperatura ambiente), e 35°C (Marconi, modelo MA-420). Para o estudo a 15°C, foi realizado um resfriamento com agitação manual, utilizando um ambiente climatizado, em uma adega Philco PH210.

A partir do estudo cinético, foi realizado um estudo de equilíbrio-termodinâmico, no qual vários sistemas com a mesma relação massa de carvão e volume de solução foram submetidas a concentrações iniciais diferentes dos analitos, nestas três temperaturas especificadas, durante 180 minutos para cada experimento.

Foram preparados seis sistemas com concentrações iniciais entre 35 mg.L⁻¹ a 350 mg.L⁻¹ para o benzeno, e entre 20 mg.L⁻¹ a 200 mg.L⁻¹ para o tolueno.

Foi possível observar o deslocamento do equilíbrio em função da temperatura e analisar o comportamento desse fenômeno, verificando sua influência nos resultados.

Figura 6 - Sistema de filtração

Fonte: o autor (2024).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva analítica obtida para o benzeno, apresentada na Figura 7, e tolueno, apresentada na Figura 8, foram utilizadas como base para os resultados da etapas seguintes da pesquisa, mostrando a relação entre a área obtida na análise cromatográfica e a concentração da solução.

Figura 7 - Curva analítica do benzeno

Fonte: o autor (2024).

Figura 8 - Curva analítica do tolueno

Fonte: o autor (2024).

As curvas obtidas apresentaram um ajuste de $R^2 = 0,998$ para o benzeno e $R^2 = 0,9994$ para o tolueno, indicando que ambos os resultados se ajustam bem a uma reta, com dispersão aceitável.

4.2 EQUILIBRIO TERMODINÂMICO

A partir do experimento de equilíbrio termodinâmico, obteve-se os seguintes dados de adsorção de carvão em diferentes tempos para ambos os analitos, representados pela Tabela 2.

As constantes de equilíbrio (K), coeficientes de determinação (R^2) e fator de heterogeneidade ($1/n$), foram determinados pela Isoterma de Freundlich, que apresentou melhor ajuste. Já a capacidade máxima adsortiva (q^{sat}) foi obtida pelo ajuste dos dados experimentais à Isoterma de Langmuir.

Em todos os experimentos, o aumento da temperatura favoreceu o deslocamento do equilíbrio no sentido dessortivo, diminuindo o valor da constante de equilíbrio como apresentado nas figuras 9, 10, 11 e 12. Caracterizando este processo como uma adsorção física, exotérmica, regido por fracas forças adsortivas, como é normalmente recorrente em processos adsortivos aplicados aos tratamentos de efluentes aquosos. Resultados semelhantes foram obtidos por Kutluay, Baytar e Şahin (2019), apresentando a adsorção de benzeno em carvão como um processo adsortivo espontâneo, físico, adequando-se a isoterma de Langmuir. Bem como os estudos de Erto *et al.* (2017) que apresentam resultados semelhantes para a adsorção de tolueno em carvão ativado.

Os resultados das capacidades máximas adsortivas também performaram dentro da mesma ordem de grandeza de outros trabalhos encontrados na literatura atual, como: Biocarvão poroso dopado com Nitrogênio, $2,42 \text{ mol.kg}^{-1}$ para o tolueno, segundo Cheng *et al.* (2023); Biocarvão à base de lignina pirolisado com pressão negativa ($-0,1 \text{ MPa}$), de $6,02 \text{ mol.kg}^{-1}$ benzeno, segundo Pan *et al.* (2024).

Tabela 2 - Parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos do processo adsorptivo de benzeno e tolueno em dois carvões

	Benzeno	Tolueno
C_1	$C_0 = 35 - 350 \text{ mg.L}^{-1}$	$C_0 = 30 - 200 \text{ mg.L}^{-1}$
K (15 °C)	$4,086 \pm 0,451$	$4,386 \pm 0,753$
R^2	0,817	0,865
q^{sat} (mol.kg ⁻¹)	$5,641 \pm 0,455$	$3,518 \pm 0,312$
1/n	0,398	0,723
K (25 °C)	$2,689 \pm 0,252$	$1,432 \pm 0,115$
R^2	0,906	0,859
q^{sat} (mol.kg ⁻¹)	$4,317 \pm 0,232$	$2,456 \pm 0,135$
1/n	0,347	0,543
K (35 °C)	$2,457 \pm 0,176$	$1,120 \pm 0,092$
R^2	0,957	0,921
q^{sat} (mol.kg ⁻¹)	$3,793 \pm 0,138$	$2,352 \pm 0,228$
1/n	0,399	0,941
Δ^0H_{ads} (kJ)	-18,89	-50,55
Δ^0G_{ads} (kJ)	-2,71	-1,60
C_2	$C_0 = 35 - 350 \text{ mg.L}^{-1}$	$C_0 = 30 - 200 \text{ mg.L}^{-1}$
K (15 °C)	$1,808 \pm 0,243$	$3,596 \pm 0,524$
R^2	0,895	0,934
q^{sat} (mol.kg ⁻¹)	$3,748 \pm 0,396$	$3,739 \pm 0,198$
1/n	0,685	0,577
K (25 °C)	$1,370 \pm 0,157$	$2,313 \pm 0,135$
R^2	0,875	0,963
q^{sat} (mol.kg ⁻¹)	$2,808 \pm 0,238$	$2,682 \pm 0,205$
1/n	0,611	0,837
K (35 °C)	$0,939 \pm 0,136$	$1,167 \pm 0,130$
R^2	0,930	0,815
q^{sat} (mol.kg ⁻¹)	$2,721 \pm 0,229$	$2,248 \pm 0,237$
1/n	0,701	0,787
Δ^0H_{ads} (kJ)	-24,12	-41,42
Δ^0G_{ads} (kJ)	-0,69	-1,87

Fonte: o autor (2024).

Figura 9 - Isotermas de adsorção: benzeno em carvão comercial (C1)
 ■ (15°C), ● (25°C), ▲ (35°C), Isoterma de Freundlich (linha cheia), Isoterma de Langmuir (linha tracejada)

Fonte: o autor (2024).

Figura 10 - Isotermas de adsorção: benzeno em biocarvão (C2)
 ■ (15°C), ● (25°C), ▲ (35°C), Isoterma de Freundlich (linha cheia), Isoterma de Langmuir (linha tracejada)

Fonte: o autor (2024).

Figura 11 - Isotermas de adsorção: tolueno em carvão comercial (C1)
 ■ (15°C), ● (25°C), ▲ (35°C), Isoterma de Freundlich (linha cheia), Isoterma de Langmuir (linha tracejada)

Fonte: o autor (2024).

Figura 12 - Isotermas de adsorção: tolueno em biocarvão (C2)
 ■ (15°C), ● (25°C), ▲ (35°C), Isoterma de Freundlich (linha cheia), Isoterma de Langmuir (linha tracejada)

Fonte: o autor (2024).

4.3 CINÉTICA

Com base no experimento de cinética, foi possível plotar um gráfico representativo das curvas de pseudo-primeira e segunda ordens para os carvões C1 e C2, apresentados na Figura 13, para o benzeno, e Figura 14, para o tolueno.

Figura 13 - Estudo cinético adsorptivo do benzeno ao longo do tempo.

● C1 ○ C2

Pseudo-primeira ordem (linha cheia), Pseudo-segunda ordem (linha tracejada)

Fonte: o autor (2024).

Figura 14 - Estudo cinético adsorptivo do tolueno ao longo do tempo.

● C1 ○ C2

Pseudo-primeira ordem (linha cheia), Pseudo-segunda ordem (linha tracejada)

Fonte: o autor (2024).

A Figura 13 permite observar qualitativamente que, para a adsorção de benzeno no C1, o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais é o de pseudo-primeira ordem. Isso é corroborado pelos valores de R^2 na Tabela 3, indicando uma menor dispersão dos resultados. Da mesma forma, o C2 também se ajusta melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

A Figura 14 revela para a adsorção do tolueno um comportamento semelhante ao observado na adsorção de benzeno: tanto para o C1 quanto para o C2, o modelo que apresenta o melhor ajuste é o de pseudo-primeira ordem, o que é confirmado pelos dados de R^2 na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos do processo adsorptivo de benzeno e tolueno em dois carvões.

C₁	Benzeno	Tolueno
	C₀ = 350 mg.L⁻¹, T = 25°C	C₀ = 200 mg.L⁻¹, T = 25°C
k_1 (min ⁻¹)	0,144 ± 0,015	0,303 ± 0,040
R^2	0,954	0,981
k_2 (kg.mol ⁻¹ min ⁻¹)	0,023 ± 0,008	0,210 ± 0,037
R^2	0,922	0,979
C₂	C₀ = 350 mg.L⁻¹, T = 25°C	C₀ = 200 mg.L⁻¹, T = 25°C
k_1 (min ⁻¹)	0,081 ± 0,025	0,228 ± 0,026
R^2	0,991	0,987
k_2 (kg.mol ⁻¹ min ⁻¹)	0,063 ± 0,011	0,159 ± 0,033
R^2	0,986	0,975

Fonte: o autor (2024).

Sendo assim, foi possível concluir que 90 minutos de experimento foram suficientes para garantir o equilíbrio adsorptivo, e que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, que é bem pronunciado no início do processo, ajustou-se bem aos dados experimentais. Além disso, observa-se que o C2 possui uma capacidade adsorptiva menor em comparação ao C1 em todos os ensaios realizados.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi analisada a capacidade adsorptiva do benzeno e tolueno em duas variedades de carvão, o carvão synth e um biocarvão, considerando a influência da temperatura, e a cinética em temperatura ambiente, por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio. Para modelar o processo adsorptivo, foram avaliados os modelos de Langmuir e Freundlich, para o equilíbrio-termodinâmico, e Lagergren para a cinética.

O estudo termodinâmico demonstrou que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para o sentido dessorptivo, confirmando que o processo de adsorção é físico, exotérmico, e regido por fracas forças adsorptivas, com melhores resultados obtidos para o ensaio a 15°C.

O estudo cinético confirmou que o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou satisfatoriamente ao experimento, para ambos os carvões estudados. A partir dos resultados obtidos, constatou-se que o carvão C2 possui grande potencial como adsorvente, uma vez que o C2 não foi ativado para os experimentos, indicando que, mesmo sem alcançar seu potencial máximo de adsorção, ainda assim apresentou resultados satisfatórios, com possibilidade de melhorias.

REFERÊNCIAS

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**. Tomo 1. 2 ed. Barcelona: Reverté, 2023

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. Influence of the natural organic matter in the removal of caffeine from water by fixed-bed column adsorption. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 4, p. 833–840, 1 abr. 2017.

Bansal, R.C.; Goyal, M. **Activated Carbon Adsorption**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781420028812>. Acesso em: 18 maio 2024.

BRASIL. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Inovativa: revista do INPI**. Edição nº 18, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/int/pt-br/assuntos/revista-inovativa/edicoes/inovativa-18-2017/inovativa-18-completa.pdf>. Acesso em: 19 maio. 2024.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

CANTUARIA, M. L. **Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica**. (Dissertação). Campinas. Universidade Estadual de Campinas, 2014.

CHEN, F.; ZHANG G., WENG X.; ZHANG Y., ZHAO L.; CAO L.; GAO J., XU C.; LIU X.; GAO X. High value utilization of inferior diesel for BTX production: Mechanisms, catalysts, conditions and challenges, **Applied Catalysis A: General**, Volume 616, 2021, 118095, ISSN 0926-860X, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118095>.

CHENG, T., BIAN, Y., LI, J., MA, X., YANG, L., ZHOU, L., WU, H. Nitrogen-doped porous biochar for selective adsorption of toluene under humid conditions. *Fuel*, v. 334 (1), 126452, 2023.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 89-101. 2006.

ECONODATA. **Lista de Empresas de Carvão no Brasil**. 2024. Disponível em: <<https://www.econodata.com.br/empresas/todo-brasil/carvao>>. Acesso em: 20 maio. 2024.

ERTO, A.; CHIANESE, S.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. On the mechanism of benzene and toluene adsorption in single-compound and binary systems: energetic interactions and competitive effects, **Desalination and Water Treatment**, Volume 86, 2017, Pages 259-265, ISSN 1944-3986, <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20712>.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in the solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v.57, p.385-47, 1906.

GAMA, P. S. **Síntese e caracterização do polímero de coordenação [Eu₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n em nanoescala e seu potencial uso na revelação de impressões digitais latentes e tintas fluorescentes**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2023.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B., GORGULHO; H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p. 1226 – 1232, 2006. DOI <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600015>.

HENDGES, L. T.; COSTA, T. C.; TEMOCHKO, B.; GÓMEZ GONZÁLEZ, S. Y.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; SILVA, A. DA; WESCHENFELDER, S. E.; SOUZA, A. A. U. DE; SOUZA, S. M. A. G. U. DE. Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, n. 2021, p. 262–272, jan. 2021.

JAYAWARDHANA Y.; GUNATILAKE S. R.; MAHATANTILA K.; GINIGE M. P.; VITHANAGE M. Sorptive removal of toluene and m-xylene by municipal solid waste biochar: Simultaneous municipal solid waste management and remediation of volatile organic compounds, **Journal of Environmental Management**, Volume 238, 2019, Pages 323-330, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.097>.

KUTLUAY, S.; BAYTAR, O.; ŞAHIN, O. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Volume 7, Issue 2, 2019, 102947, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102947>.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal Of The American Chemical Society**, v.40, n.9, p.1361-1403, 1918. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>.

LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v.4, n. 2, p. 74-79, 2016.

MEENA, M.; SONIGRA, P.; YADAY, G. Biological-based methods for the removal of volatile organic compounds (VOCs) and heavy metals. **Environ Sci Pollut Res** 28, 2485–2508 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11112-4>

MELLO, Rodrigo de. **Análise da combinação das tecnologias de adsorção em carvão ativo granular e oxidação eletroquímica para o tratamento de efluentes contaminados com benzeno**. 2023. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023. doi:10.11606/T.75.2023.tde-27042023-150034. Acesso em: 15 maio 2024.

MIHELICIC, J.R.; ZIMMERMAN, J.B. **Engenharia Ambiental: Fundamentos, Sustentabilidade e Projeto**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

MOLINA, E. A. R.; PARK, Seonghyn; PARK, Sunkyn; KELLEY, S. S. Effective toluene removal from aqueous solutions using fast pyrolysis-derived activated carbon from agricultural and forest residues: Isotherms and kinetics study. **Heliyon**, v. 9, n. 5, 2023.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 16/05/2024

NASCIMENTO, B. F.; ARAUJO, C.M.B. ; NASCIMENTO, A. C.; COSTA, G. R. B.; GOMES, B. F. M. L.; SILVA, M. P.; SANTOS, R. K. S.; **DA MOTTA, MAURÍCIO ALVES**. Adsorption of Reactive Black 5 and Basic Blue 12 using biochar from gasification residues: Batch tests and fixed-bed breakthrough predictions for wastewater treatment. *Bioresource Technology Reports*, v. 15, p. 100767, 2021a

NASCIMENTO, A. C.; NASCIMENTO, B. F.; DA SILVA, MARYNE PATRÍCIA; SANTOS, R. K. S.; NEVES, T. P.; ARAUJO, C. M. B.; LUNA, F. E. T.; **DA MOTTA SOBRINHO, MAURICIO ALVES**. Use of charcoal from gasification residues in adsorption pilot plant for the practical application of circular economy in industrial wastewater treatment. *CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS*, v. 208, p. 1-18, 2021b

PAN, Z., QI, G., ZHANG, X., YOU, Q., ZHENG, Y., XIANG, W., ZHAO, Y., GAO, B. Lignin-based hierarchical porous biochar prepared from negative pressure pyrolysis enhanced CO₂ and VOCs adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 345, 127398, 2024.

PENA, R. F. A. **Consumo de água no mundo**. Mundo educação. 2024. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/geografia/consumo-agua-no-mundo.htm>. Acesso em: 29/08/2024.

RUTHVEN, D.M. **Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids**. In: Karge, H.G., Weitkamp, J. (eds) *Adsorption and Diffusion. Molecular Sieves*, vol 7. Springer, Berlin, Heidelberg. 2006. DOI: https://doi.org/10.1007/3829_0

SENA, P. L. M.; BARBOSA, A. F. F. **Utilização do carvão ativado vegetal no processo de adsorção: uma revisão bibliográfica**. Trabalho de Conclusão de Curso UFERSA. Mossoró – R.N., 2020;

SHARMA, K.; SHAH, G.; SINGHAL, K.; SONI, V. Comprehensive insights into the impact of oil pollution on the environment, **Regional Studies in Marine Science**, Volume 74, 2024, 103516, ISSN 2352-4855, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103516>.

SILVA, J. F. A.; PEREIRA, R. G.. Panorama global da distribuição e uso de água doce. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.10, n.3, p.263-280, 2019. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2019.003.0023>

SILVA, R. L.; MELLO, R. G. **Pesquisas Multidisciplinares em Ciências Exatas**. Publicar Editora, v. 1, 2021.

WAEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organifílica e carvão ativado granular**. 2010. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica. São Paulo.