



## **PROGRAMA PRH30.1-ANP/FINEP**

*Engenharia do processamento de petróleo e gás, produção de biocombustíveis e energias renováveis*

**Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:**

*Transporte, Refino e Processamento de Gás Natural*



**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**Avaliação de adsorventes preparados a partir da madeira de poda de eucalipto e casca de amendoim para remoção de Quinolina de meio aquoso via adsorção**

*Matheus Leonardo Gomes da Silva*

**RECIFE, 2024**

MATHEUS LEONARDO GOMES DA SILVA

**Avaliação de adsorventes preparados a partir de madeira de poda de eucalipto e casca de amendoim para remoção de Quinolina de meio aquoso via adsorção**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Recife-PE

2024

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

Silva, Matheus Leonardo Gomes da .

Avaliação de adsorventes preparados a partir de madeira de poda de eucalipto e casca de amendoim para remoção de Quinolina de meio aquoso via adsorção / Matheus Leonardo Gomes da Silva. - Recife, 2024.  
p.60 : il., tab.

Orientador(a): Marta Maria Menezes Bezerra Duarte  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2024.

Inclui referências.

1. Adsorção . 2. Quinolina. 3. Biomassa.

I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra . (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

MATHEUS LEONARDO GOMES DA SILVA

**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE MADEIRA  
DE PODA DE EUCALIPTO E CASCA DE AMENDOIM PARA REMOÇÃO DE  
QUINOLINA DE MEIO AQUOSO VIA ADSORÇÃO**

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: 27/08/2024

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

MARTA MARIA MENEZES BEZERRA DUARTE

Data: 16/09/2024 13:49:31-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

JORGE VINÍCIUS FERNANDES LIMA CAVALCANTI

Data: 16/09/2024 17:46:21-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

INGRID LARISSA DA SILVA SANTANA

Data: 16/09/2024 20:48:34-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dra. Ingrid Larissa da Silva Santana

Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por ter dado todo o suporte e apoio nos momentos difíceis.

Aos meus pais Marilene e Leonardo por toda ajuda e apoio durante toda minha vida e formação acadêmica.

À minha tia Maria Stela por ter dado todo apoio durante minha vida.

À professora e orientadora Professora Doutora Marta Maria Menezes Bezerra Duarte por toda ajuda, conselhos e apoio nos momentos que precisei.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da UFPE pela estrutura e equipamentos disponibilizados.

As queridas colegas do LEAQ Carolaine Silva, Giovanna Amaral, Marina Nunes e Raíssa Aguiar por terem me ajudado e apoiado, pelos conselhos dados e pelos momentos de descontração.

As amigas Alice Santos, Glenda Freitas, Larissa Santos e Thaisa Maria por terem me acompanhado nessa jornada acadêmica, pela amizade e por todo apoio prestado nos momentos difíceis.

A Daniel Sandes por todo apoio e conselhos dados ao longo desses anos, você é especial.

As amigas do ensino médio, em especial, ao meu trio que me acompanhou os três anos, Elinay Alves, Gabriela Evenllyn e Patrícia Oliveira; Bem como as amigas Juliana Leal, Laryssa Bandeira e Milla Sotero.

À professora de inglês e amiga Lorryne Ferreira por todo apoio e ajuda em inglês e por todos os conselhos dados.

As professoras Lídia Chaves, Cynara Rocha e Thayse Batista pelos ensinamentos passados que me ajudou na escolha do curso.

Ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química da UFPE pela realização da análise adsorção e dessorção de nitrogênio utilizando os métodos BET e BJH. Ao Laboratório de Combustíveis do LITPEG/UFPE pelos espectros da região do infravermelho por transformada de Fourier.

A empresa Elephant LTDA por ter cedido o carvão de madeira de poda de eucalipto e de umbauá.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Os produtos derivados do petróleo são essenciais em diversos setores e na fabricação de bens de consumo, mas seu processamento nas refinarias gera efluentes que podem causar impactos ambientais negativos. A Quinolina, um contaminante comum nesses efluentes, possui remoção limitada por tratamentos convencionais, como físico-químicos e biológicos. Desta forma, processos alternativos vêm sendo avaliados para esse fim, como é o caso da adsorção, que se destacou pela simplicidade e uso de resíduos como adsorventes. Diante disso, este trabalho tem por objetivo avaliar adsorventes preparados a partir de biomassa residual na adsorção da Quinolina. Foram produzidos nove adsorventes e os que apresentaram maior capacidade adsorptiva foram selecionados e caracterizados. Em seguida, foram determinadas as condições operacionais (pH inicial da solução, granulometria, velocidade de agitação (V.A.) e relação massa do adsorvente e volume da solução(M/V)), avaliada a evolução cinética, o estudo de equilíbrio adsorptivo e a possibilidade de regeneração dos adsorventes. Dentre os adsorventes testados, o carvão ativado de casca de amendoim (CA) e o carvão ativado de madeira de poda de eucalipto (CEA), ambos com ácido fosfórico, foram os selecionados. Foi constatado um aumento na área superficial e no volume dos poros, juntamente com uma redução no diâmetro dos poros após o processo de ativação e  $pH_{pcz}$  de 5,5 para ambos os materiais. Além disso, observou-se um aumento na quantidade de grupos funcionais oxigenados ácidos na superfície dos adsorventes, o que favorece a adsorção. As condições operacionais que forneceram maior eficiência foram: pH 5, granulometria  $< 0,090$  mm, V.A. de 200 rpm e M/V igual a  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . O estudo cinético, teve uma evolução rápida nos primeiros minutos alcançando o equilíbrio em 60 minutos. Os modelos de pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem se ajustaram bem aos dados, sugerindo que a adsorção depende da quantidade de espécies na superfície do adsorvente e do número de sítios disponíveis. Com um comportamento não linear para ambos os materiais, não foi possível determinar a etapa controladora do processo adsorptivo pelos modelos de Boyd e Weber-Morris. No equilíbrio, o modelo de Sips foi o que melhor representou os dados experimentais, para os dois materiais, com valores de  $n$  de 1,3 (CA) e 1 (CEA) indicando adsorção em mono e multicamadas e uma superfície heterogênea do adsorvente. Para a regeneração do adsorvente, a dessorção com HCl apresentou os melhores resultados, alcançando uma dessorção de 51,9% (CA) e 50,3% (CEA). Com base nos resultados, o CA e o CEA demonstraram ser adsorventes eficazes para a remoção de Quinolina de meios aquosos.

**Palavras-chave:** Adsorção; Quinolina; Biomassa

## ABSTRACT

Petroleum-derived products are essential in various sectors and in the manufacturing of consumer goods, but their processing in refineries generates effluents that can cause negative environmental impacts. Quinoline, a common contaminant in these effluents, has limited removal by conventional treatments, such as physicochemical and biological methods. Therefore, alternative processes have been evaluated for this purpose, such as adsorption, which stands out for its simplicity and the use of waste materials as adsorbents. In this context, this study aims to evaluate adsorbents prepared from residual biomass for the adsorption of Quinoline. Nine adsorbents were produced from biomass, and those with the highest adsorptive capacity were selected and characterized. Subsequently, operational conditions were determined (initial solution pH, granulometry, stirring speed (S.S.), and adsorbent mass to solution volume ratio (M/V)), along with the kinetic evolution, the study of adsorptive equilibrium, and the possibility of adsorbent regeneration. Among the tested adsorbents, peanut shell activated carbon (PSAC) and eucalyptus pruning wood activated carbon (EPAC), both activated with phosphoric acid, were selected. Na increase in surface area and pore volume was observed, along with a reduction in pore diameter after the activation process and a pH<sub>pzc</sub> of 5.5 for both materials. Additionally, there was an increase in the number of acidic oxygenated functional groups on the surface of the adsorbents, which favors adsorption. The operational conditions that provided the highest efficiency were: pH 5, granulometry < 0.090 mm, S.S. of 200 rpm, and M/V ratio of 1g-L<sup>-1</sup>. The kinetic study showed rapid evolution in the first few minutes, reaching equilibrium in 60 minutes. The pseudo-second-order and pseudo-first-order models fit the data well, suggesting that adsorption depends on the number of species on the adsorbent surface and the number of available sites. With a non-linear behavior for both materials, it was not possible to determine the controlling step of the adsorptive process using the Boyd and Weber-Morris models. At equilibrium, the Sips model best represented the experimental data for both materials, with n values of 1.3 (PSAC) and 1 (EPAC), indicating monolayer and multilayer adsorption and a heterogeneous adsorbent surface. For adsorbent regeneration, desorption with HCl showed the best results, achieving desorption of 51.9% (PSAC) and 50.3% (EPAC). Based on the results, PSAC and EPAC proved to be effective adsorbents for the removal of Quinoline from aqueous media.

**Keywords:** Adsorption; Quinoline; Biomass

## LISTA DE FIGURAS

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Figura 1 -</b> | Estrutura molecular da Quinolina.   | 15 |
| <b>Figura 2 -</b> | Tipos de isotermas em sistemas gás/sólido.  | 19 |
| <b>Figura 3 -</b> | Tipos de isoterma para sistemas gás/líquido.  | 20 |
| <b>Figura 4 -</b> | Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os adsorventes CA e CEA.   | 35 |
| <b>Figura 5 -</b> | Espectros do FT-IR. A) Amendoim (IN e CA) e B) Euc (IN e CEA).  | 36 |
| <b>Figura 6 -</b> | pHpcz para os adsorventes A) IN e CA B) IN E e CEA  | 38 |
| <b>Figura 7 -</b> | Avaliação de relação massa do adsorvente e volume da solução sobre a adsorção de Quinolina pelos CA e CEA. A) CA e B) CEA. Condições: pH=5, granulometria = < 0,09 mm; 200 rpm; 29 ± 2°C e 3 h. | 42 |
| <b>Figura 8 -</b> | Evolução cinética para adsorção da Quinolina. A) CA e B) CEA. Condições: pH=5, granulometria = < 0,09 mm; 200 rpm e 29 ± 2°C.   | 43 |
| <b>Figura 9 -</b> | Equilíbrio de adsorção de Quinolina do CA e CEA, com as curvas de ajuste dos modelos de equilíbrio adsorptivos. Condições: pH=5; 60 minutos; 200 rpm, 1 g·L <sup>-1</sup> e 30 ± 2°C.           | 45 |

## LISTA DE TABELAS

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Tabela 1 -</b>  | Parâmetros da curva analítica para a quantificação da Quinolina.  | 33 |
| <b>Tabela 2 -</b>  | Capacidade adsortiva e percentual de remoção (%R) da Quinolina pelos adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais. Condições: $C_0 = 32 \text{ mg L}^{-1}$ ; granulometria $< 0,09 \text{ mm}$ , $\text{pH} = 5$ ; 100 rpm; $29 \pm 2^\circ\text{C}$ ; $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e 3 h.  | 34 |
| <b>Tabela 3 -</b>  | Resultados referentes à área superficial específica, diâmetro médio e volume dos poros dos adsorventes <i>IN A</i> , <i>CA</i> , <i>IN E</i> e <i>CEA</i> .   | 35 |
| <b>Tabela 4 -</b>  | Concentração dos grupos ácidos e básicos para o <i>IN A</i> , <i>CA</i> , <i>IN E</i> e <i>CEA</i> .  | 39 |
| <b>Tabela 5 -</b>  | Avaliação do efeito da granulometria dos adsorventes carvão da casca de amendoim ( <i>CA</i> ) ativada e carvão da madeira da poda de eucalipto ativado ( <i>CEA</i> ). Condições: $C_0 = 29$ e $33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 5$ ; 100 rpm; $29 \pm 1^\circ\text{C}$ ; $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $t = 3 \text{ h}$ .     | 40 |
| <b>Tabela 6 -</b>  | Avaliação do efeito do pH inicial da solução na adsorção da Quinolina pelo <i>CA</i> e <i>CEA</i> . Condições: $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; granulometria $= < 0,09 \text{ mm}$ ; 100 rpm; $29 \pm 2^\circ\text{C}$ ; $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e 3 h.   | 40 |
| <b>Tabela 7 -</b>  | Avaliação do efeito da velocidade de agitação na adsorção de Quinolina pelo carvão ativado da casca de amendoim ( <i>CA</i> ) e da madeira da poda de eucalipto ( <i>CEA</i> ). Condições: $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; granulometria $= < 0,09 \text{ mm}$ ; $29 \pm 1^\circ\text{C}$ ; $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 5$ e 3 h. | 41 |
| <b>Tabela 8 -</b>  | Parâmetros dos modelos cinéticos para os adsorventes <i>CA</i> e <i>CEA</i> .   | 44 |
| <b>Tabela 9 -</b>  | Parâmetros dos modelos de equilíbrio para a adsorção da Quinolina pelo <i>CA</i> e pelo <i>CEA</i> .  | 46 |
| <b>Tabela 10 -</b> | Trabalhos da literatura para o estudo de equilíbrio adsortivo   | 47 |
| <b>Tabela 11 -</b> | Percentual de adsorção e dessorção da Quinolina pelo <i>CA</i> e <i>CEA</i> . Condições da adsorção: $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 5$ ; $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 200 rpm; $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ; 1 h e na dessorção volume do eluente = 12,5 mL.  | 48 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|                   |   |
|-------------------|---|
| Amen C            | Carvão de amendoim  |
| ANP               | Agência Nacional de Petróleo  |
| ANP               | Agência Nacional de Petróleo  |
| BET               | Brunauer, Emmett, Teller  |
| BJH               | Banet, Joyner e Halenda   |
| CA                | Carvão da casca de amendoim ativado                                       |
| CEA               | Carvão de madeira de poda de eucalipto                                    |
| Euc C             | Carvão de madeira de poda de eucalipto                                    |
| FT-IR             | Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier |
| IN                | Adsorvente in natura  |
| INMETRO           | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia                  |
| IUPAC             | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>                  |
| LAC               | Laboratório de Combustíveis   |
| LEAQ              | Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade                        |
| LITPEG            | Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia                               |
| pH <sub>pcz</sub> | pH do ponto de carga zero   |
| PPO               | Pseudo primeira-ordem   |
| PSO               | Pseudo segunda-ordem  |
| SIPS              | Single Site Langmuir-Freundlich   |
| UFPE              | Universidade Federal de Pernambuco  |
| Umb CA            | Carvão ativado da madeira de poda de umbaúba                              |
| Umb C             | Carvão da madeira de umbaúba  |
| Uv/Vis            | Ultravioleta visível  |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|              |   |   |
|--------------|---|---|
| %E           | %   | Percentual de dessorção   |
| %R           | %   | Eficiência de remoção   |
| $B_t$        | -   | Coefficiente de Boyd  |
| $K$          | -   | Constante relacionada à resistência difusão                       |
| $C_0$        | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Concentração inicial da Quinolina                                 |
| $C_e$        | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Concentração da Quinolina no equilíbrio                           |
| $C_f$        | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Concentração final do adsorvato                                   |
| $C_{fad}$    | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Concentração final da solução contendo a Quinolina na adsorção    |
| $C_{fdes}$   | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Concentração final de Quinolina no eluente                        |
| $C_{iad}$    | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Concentração inicial da solução contendo Quinolina na adsorção    |
| CV%          | %   | Coefficiente de variação percentual                               |
| $k_1$        | $\text{min}^{-1}$   | Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem            |
| $k_2$        | $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$         | Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem             |
| $K_F$        | $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-n}$ | Constante de capacidade de adsorção de Freundlich                 |
| $K_L$        | $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$                               | Constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir           |
| $K_S$        | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                               | Constante de interação adsorvato/adsorvente de Sips               |
| $K_{WM}$     | $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$        | Coefficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris            |
| LD           | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Limite de detecção  |
| LQ           | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                               | Limite de quantificação   |
| m            | G   | Massa de adsorvente   |
| M/V          | $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$                                | Relação massa de adsorvente por volume de solução                 |
| $m_{ad}$     | G   | Massa de adsorvente utilizada na adsorção                         |
| $m_{des}$    | G   | Massa de adsorvente utilizada na dessorção                        |
| $n_F$        | -   | Constante relacionada à heterogeneidade do modelo de Freundlich   |
| $n_s$        | -   | Constante relacionada à heterogeneidade do modelo de Sips         |
| $N_b$        | $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$                              | Concentração do titulante   |
| $q$          | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                               | Capacidade adsortiva  |
| $q_{cal}$    | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                               | Capacidade adsortiva obtida através dos modelos                   |
| $q_e$        | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                               | Capacidade adsortiva no equilíbrio                                |
| $q_{exp}$    | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                               | Capacidade adsortiva no equilíbrio obtida dos dados experimentais |
| $q_{max}$    | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                               | Capacidade adsortiva máxima                                       |
| $q_t$        | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                               | Capacidade adsortiva no instante de tempo t                       |
| r            | -   | Coefficiente de correlação  |
| $R^2$        | -   | Coefficiente de determinação                                      |
| t            | min   | Tempo de contato entre adsorvente-adsorvato                       |
| T            | °C  | Temperatura   |
| V.A          | rpm   | Velocidade de agitação  |
| $V_{ad}$     | mL  | Volume da solução contendo a Quinolina utilizado na adsorção      |
| $V_{al}$     | mL  | Volume da alíquota filtrada                                       |
| $V_{am}$     | mL  | Volume do titulante gasto para titular amostras em branco         |
| $V_b$        | mL  | Volume do titulante gasto para titular amostras filtradas         |
| $V_{des}$    | mL  | Volume de eluente utilizado na dessorção                          |
| $V_T$        | mL  | Volume do reagente  |
| $X_{grupos}$ | $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$                             | Concentração dos grupos funcionais                                |
| $\lambda$    | nm  | Comprimento de onda   |
| $Sr^2$       | -   | Valor linear de chi quadrado                                      |

## SUMÁRIO

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b>  | 11 |
| <b>2</b>     | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>   | 14 |
| 2.1          | QUINOLINA  | 15 |
| 2.2          | ADSORÇÃO   | 16 |
| 2.3          | CINÉTICA DE ADSORÇÃO   | 16 |
| 2.4          | EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO   | 18 |
| 2.5          | ADSORVENTES A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUTRIAIS                                  | 22 |
| <b>3</b>     | <b>METODOLOGIA</b>   | 26 |
| 3.1          | PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES   | 26 |
| 3.2          | SELEÇÃO DO ADSORVENTE  | 27 |
| 3.3          | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO   | 28 |
| 3.4          | DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS   | 29 |
| <b>3.4.1</b> | <b>Seleção da granulometria dos adsorventes</b>                                  | 29 |
| <b>3.4.2</b> | <b>Avaliação do pH inicial da solução no processo adsorativo</b>                 | 29 |
| <b>3.4.3</b> | <b>Avaliação do efeito da velocidade de agitação no processo adsorativo</b>      | 30 |
| <b>3.4.4</b> | <b>Estudo da influência da relação massa de adsorvente por volume de solução</b> | 30 |
| 3.5          | ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO                              | 31 |
| 3.6          | EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORATIVO  | 31 |
| 3.7          | AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DOS ADSORVENTES   | 31 |
| <b>4</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>  | 33 |
| 4.1          | QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA   | 33 |
| 4.2          | SELEÇÃO DOS ADSORVENTES  | 33 |
| 4.3          | CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES   | 34 |
| <b>4.3.1</b> | <b>Adsorção e dessorção de nitrogênio</b>  | 36 |
| <b>4.3.2</b> | <b>Espetroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier</b>      | 36 |
| <b>4.3.3</b> | <b>pH do ponto de carga zero</b>   | 38 |
| <b>4.4.4</b> | <b>Titulação de Boehm</b>  | 39 |
| 4.4          | DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS   | 39 |
| <b>4.4.1</b> | <b>Granulometria dos adsorventes selecionados</b>                                | 39 |
| <b>4.4.2</b> | <b>Avaliação do pH inicial da solução no processo adsorativo</b>                 | 40 |
| <b>4.4.3</b> | <b>Efeito da velocidade agitação no processo adsorativo</b>                      | 41 |
| <b>4.4.4</b> | <b>Influência da relação massa dos adsorventes e volume da solução</b>           | 42 |
| 4.5          | ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA  | 42 |
| 4.6          | EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORATIVO  | 45 |
| 4.7          | AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DOS ADSORVENTES   | 48 |
| <b>5</b>     | <b>CONCLUSÃO</b>   | 50 |
|              | <b>REFERÊNCIAS</b>   | 52 |

## 1 INTRODUÇÃO

Os produtos derivados do petróleo desempenham um papel crucial na estruturação da sociedade, sendo empregados em uma ampla gama de setores e na fabricação de bens de consumo (Varjani *et al.*, 2020; Negi *et al.*, 2021). O petróleo, nas refinarias, passa por um processo de conversão que o transforma em uma variedade de produtos e subprodutos (Corrêa, 2022). Durante essas etapas, são gerados efluentes, cujo descarte sem tratamento adequado é preocupante devido aos potenciais efeitos ambientais adversos, especialmente considerando que a indústria do petróleo é uma das maiores consumidoras de água em seus processos (Jiménez *et al.*, 2018; Baleia *et al.*, 2022).

Entre os contaminantes presentes nos efluentes de refinaria, destaca-se a Quinolina, um composto aromático nitrogenado frequentemente encontrado em combustíveis fósseis. Sua remoção dos efluentes é importante para prevenir danos à fauna, flora e seres humanos (Madureira, 2014; Kang *et al.*, 2021). No Brasil, antes de serem descartados em corpos receptores, os efluentes devem estar em conformidade com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N°430/11, que estabelece padrões e condições para o lançamento de efluentes. Embora, a Quinolina não esteja especificamente listada nessa Resolução, em seu Art. 5 salienta a necessidade de os efluentes não alterarem a qualidade do corpo receptor de maneira contrária às metas estabelecidas (Brasil, 2011).

Os tratamentos convencionais para esses efluentes incluem métodos físico-químicos, visando a remoção de sólidos em suspensão e dissolvidos, e biológicos, através de processos anaeróbios e aeróbios que envolvem a ação de microrganismos na degradação da matéria orgânica. No entanto, para contaminantes recalcitrantes como a Quinolina, os métodos convencionais frequentemente apresentam eficiência limitada (Cavalcanti, 2016; Ibrahim, 2024).

Como processos alternativos destacam-se os processos oxidativos avançados, a separação por membrana, a troca iônica e a adsorção (Dan *et al.*, 2021). Segundo Ahmad e Danish (2018) e Liu *et al.* (2020), a adsorção se destaca por sua simplicidade operacional, dispensando mão de obra qualificada e pela possibilidade de utilizar resíduos na obtenção do adsorvente. A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que se baseia na capacidade de certos sólidos (adsorventes) concentrarem substâncias presentes em fluidos (adsorvatos) em suas superfícies, permitindo a separação de componentes nesses meios (Nascimento *et al.*, 2020).

Nesse sentido, considerando a busca por adsorventes eficientes e de fontes renováveis, estudos com resíduos agroindustriais têm sido frequentes para remoção de contaminantes via adsorção, dada a alta demanda por biomassa (Silva *et al.*, 2018; Song *et al.*, 2024). Resíduos agroindustriais, como cascas de babaçu, dendê, arroz (Ferreira *et al.*, 2017) e casca de amendoim (Silva *et al.*, 2018; Luo *et al.*, 2024) têm sido utilizados na preparação de adsorventes, trazendo benefícios ambientais ao reaproveitar materiais que, de outra forma, seriam descartados, além de possuírem uma estrutura porosa que proporciona uma área superficial elevada (Almeida; Santos, 2020).

Diante da grande quantidade de biomassas disponíveis para preparação de adsorventes destacam-se a madeira da poda de eucalipto que é cultivado extensivamente em todo o mundo, é conhecido por seu rápido crescimento, resultando em uma abundante biomassa com uma variedade de aplicações (Zhang *et al.*, 2021). Uma dessas aplicações envolve o uso da madeira proveniente da poda para a fabricação de materiais adsorventes, os quais são empregados na remoção de contaminantes de águas (Ioannis *et al.*, 2022). Outro material que merece destaque é a casca de amendoim uma vez que, a indústria do amendoim produz toneladas de casca, um resíduo que frequentemente é descartado em aterros sanitários ou queimado, resultando em impactos ambientais significativos e desperdiçando um recurso com potencial para uma variedade de aplicações (Bassani *et al.*, 2023).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi de avaliar adsorventes derivados de resíduos agroindustriais para a remoção de Quinolina de soluções aquosas. Para alcançar esse propósito principal, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar adsorventes a partir de casca de ovo e casca de amendoim, e madeira de poda de umbaúba e de eucalipto;
- Selecionar o adsorvente a ser utilizado a partir de teste preliminar;
- Caracterizar o adsorvente selecionado pelas técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), método do pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) e titulação de Boehm;
- Definir as condições operacionais avaliando influência da granulometria do adsorvente, do pH inicial da solução de trabalho, velocidade de agitação e relação massa do adsorvente/volume da solução sobre o processo adsorativo;

- Estudar a evolução cinética e o equilíbrio de adsorção com ajuste de modelos, em suas formas não lineares;
- Avaliar a possibilidade de recuperação de adsorvente.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A indústria petrolífera é um dos principais pilares da economia brasileira, conforme dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), representando aproximadamente 13% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional e sendo responsável por 50% da oferta interna de energia. Em 2023, o Brasil produziu mais de 3,35 milhões de barris de petróleo e 143,98 milhões de metros cúbicos de gás natural diariamente (ANP, 2023).

O petróleo, uma mistura de hidrocarbonetos, é um recurso valioso devido à sua versatilidade. Seus derivados têm aplicações em diversos setores, como combustíveis, lubrificantes, asfalto e até mesmo na produção de medicamentos. As refinarias desempenham um papel crucial ao transformar o petróleo bruto por meio de processos como destilação e conversão (PETROBRAS, 2015), aumentando assim o valor agregado dos produtos.

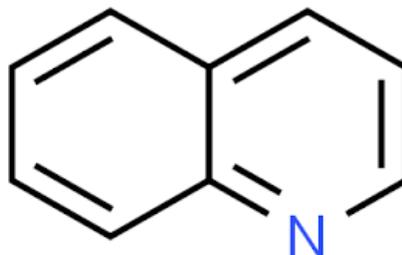
Contudo, os processos industriais geram uma quantidade significativa de efluentes líquidos gerados nas etapas de resfriamento, geração de vapor e de processamento do petróleo como é o caso das etapas de dessalinização, destilação e craqueamento catalítico (Whale *et al.*, 2022). Esses efluentes são conhecidos como águas residuais oleosas, que podem conter uma variedade de componentes, desde hidrocarbonetos leves até os mais pesados, além de óleos, graxas, sabões e outros subprodutos do petróleo (Hui *et al.*, 2014, Abdulhussein *et al.*, 2023). O despejo inadequado desses efluentes no meio ambiente acarreta uma série de impactos ambientais adversos.

Além dos hidrocarbonetos, os efluentes também contêm compostos nitrogenados, metais e enxofre. Os compostos nitrogenados, em particular, são substâncias tóxicas, carcinogênicas, mutagênicas e de degradabilidade complexa. Um exemplo é a Quinolina, uma substância solúvel e estável encontrada comumente nos efluentes de refinarias produzida principalmente nas etapas de craqueamento catalítico e térmico do petróleo (Wang *et al.*, 2004; Jiao *et al.*, 2022, Sinha *et al.*, 2024).

## 2.1 QUINOLINA

A Quinolina é um composto aromático polinuclear e heterocíclico, com nitrogênio como heteroátomo, conforme Figura 1.

**Figura 1-** Estrutura molecular da Quinolina.



Fonte: DC Fine Chemicals (2024).

Em condições ambientais, a Quinolina é solúvel em água, sendo sua solubilidade aumentada com o aumento da temperatura. Utilizada na fabricação de polímeros, produtos químicos agrícolas, solventes de resinas, além de aplicações na área farmacêutica na produção de medicamentos com propriedades antibacterianas, anti-inflamatórias e antiasmáticas (Potenciano *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019).

Quando descartada no solo de forma inadequada, esse composto é rapidamente lixiviado, atingindo os lençóis freáticos. Além disso, possui alta toxicidade e baixa taxa de degradação. Os métodos convencionais de tratamento de efluentes, como coagulação/floculação/sedimentação e tratamento biológico, apresentam eficiência limitada na remoção da Quinolina (Rameshrajá *et al.*, 2018). Portanto, é necessário avaliar métodos alternativos para sua remoção das águas residuais pós-tratamento.

Nesse contexto, a adsorção tem sido avaliada (Santos *et al.*, 2024; Vu *et al.*, 2023) e demonstrado ser um processo viável para remover contaminantes orgânicos de meios aquosos.

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que analisa a capacidade de certos sólidos em concentrar substâncias de fluidos líquidos ou gasosos em sua superfície, garantindo a separação dos componentes (Al-Ghouti *et al.*, 2020; Hasan *et al.*, 2021). Este processo ocorre em quatro estágios distintos:

O primeiro, há o contato entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo esta etapa geralmente rápida e potencialmente dependente da concentração inicial. O segundo estágio envolve a adsorção na superfície externa do material, influenciada pela área superficial do adsorvente. O terceiro estágio é caracterizado pela difusão intrapartícula do adsorvato nos poros do adsorvente, influenciada pela porosidade, massa e tamanho do adsorvato, sendo frequentemente a etapa controladora do processo. Por fim, o quarto estágio compreende a adsorção nos sítios internos do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2020, Patel, 2021).

Para garantir a eficiência do processo de adsorção, diversos fatores precisam ser considerados, incluindo a área superficial do adsorvente, o tamanho dos poros do adsorvente, a concentração inicial do adsorvato, solubilidade do adsorvato, a massa do adsorvente, pH da solução, entre outros (Kamaraj *et al.*, 2014, Patel, 2021). Além disso, a avaliação da cinética de adsorção permite estudar a taxa com que o adsorvente adsorve o adsorvato ao longo do tempo. A análise do equilíbrio de adsorção também é crucial, já que os modelos das isotermas de equilíbrio auxiliam na otimização dos parâmetros e permitem comparações em diferentes sistemas adsorventes (Oliveira *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2020).

## 2.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

No estudo cinético da adsorção é definida a taxa na qual o adsorvato é removido da fase fluida pelo adsorvente ao longo do tempo (Tien, 2019). A capacidade adsortiva do material ( $q$ ), expressa em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , é calculada utilizando a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

sendo:  $C_0$  e  $C_e$  as concentrações inicial e de equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) do adsorvato;  $V$  o volume da solução em litros (L) e  $m$  corresponde à massa do adsorvente em gramas (g).

Para analisar a evolução cinética da adsorção, são empregados modelos cinéticos, sendo os mais comuns o de pseudo-primeira ordem (Equação 2), o de pseudo-segunda ordem (Equação 3), Weber e Moris (Equação 4), Boyd (Equação 5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

sendo:  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $q_e$  e  $q_t$  são as capacidades adsorptivas no equilíbrio e no tempo  $t$  e  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

A equação de pseudo-primeira ordem, formulada por Lagergren em 1898, foi inicialmente aplicada à adsorção em superfícies sólidas em sistemas sólido/líquido. Essa equação baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e avalia se a adsorção é predominantemente controlada pela difusão externa, indicando uma adsorção superficial que não é influenciada pela concentração do adsorvato na solução. Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay em 1998, considera as interações intermoleculares entre as espécies envolvidas (Ruthven, 1984; Tien, 2019). Ambos os modelos são empíricos e assumem que a adsorção é controlada apenas pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente.

Conforme Weber e Morris (1963), a velocidade do processo é fundamentalmente influenciada pela difusão dentro das partículas. Nesse contexto, a difusão do adsorvato no líquido até o sítio ativo ocorre de forma simultânea, e a taxa de remoção do adsorvato é proporcional à raiz quadrada do tempo, como indicado pela Equação 4.

$$q_t = K_{WM}t^{0,5} + K \quad (4)$$

Sendo:  $K_{WM}$  o coeficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$ ) e  $K$  uma constante relacionada com a resistência à difusão.

O valor de  $K_{WM}$  pode ser determinado a partir do gráfico de  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ . Este modelo indica que, quando a difusão intrapartícula é o fator limitante, o gráfico será linear e passará pela origem, implicando que o valor de  $K$  é igual a zero.

Uma abordagem alternativa para analisar a adsorção é utilizar o modelo desenvolvido por Boyd *et al.* (1947), conforme descrito na Equação 5. Este modelo ajuda a identificar se a adsorção é controlada pela difusão na película externa ou pela difusão

interna nas partículas. A premissa é que a concentração do adsorvato na solução influencia o mecanismo cinético do processo.

$$B_t = -0,4977 - \ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad (5)$$

Sendo:  $B_t$  o coeficiente de Boyd

A identificação do mecanismo é baseada na análise do gráfico de  $B_t$  versus  $t$ . Se o gráfico for linear e passar pela origem indica que a etapa limitante é a difusão intrapartícula. Se não passar pela origem, sugere que a etapa limitante é o transporte externo.

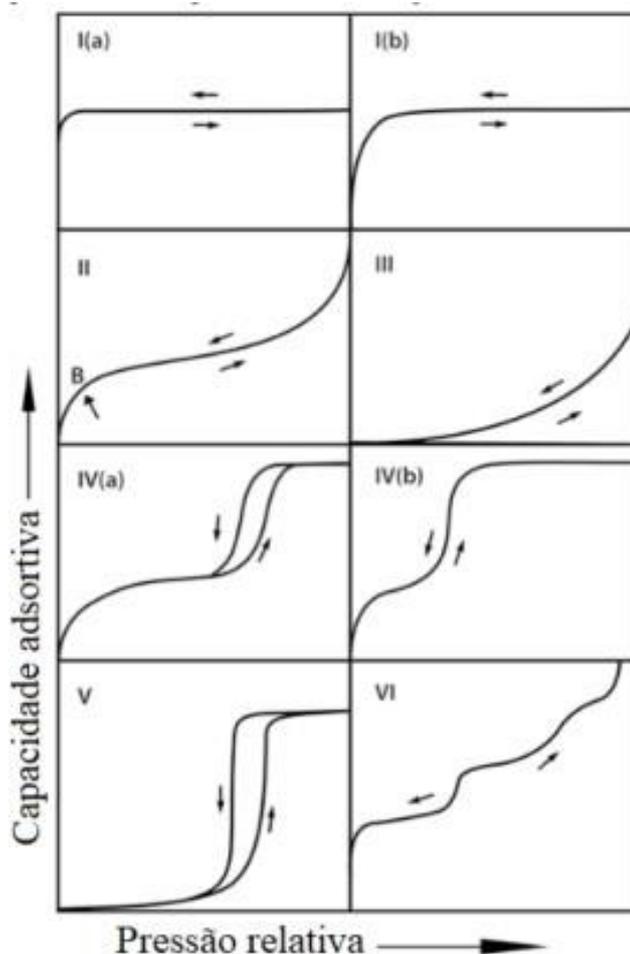
Com o equilíbrio atingido na evolução cinética cujo tempo de equilíbrio é definido nesse estudo em que a concentração do contaminante no meio permanece constante de modo que a taxa de adsorção e dessorção são iguais (Tien, 2019).

#### 2.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo de equilíbrio, sendo um fator importante no processo da adsorção estabelece a capacidade máxima em que um determinado material tem de remover o composto em estudo do meio a uma certa temperatura (isoterma), além de facilitar a compreensão como o processo de adsorção acontece (Nascimento *et al.*, 2020, Ruthven, 1984).

Visando a classificação das isoterma para os sistemas gás/sólidos a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* (Thommes *et al.* 2015) propôs as curvas apresentadas na Figura 2.

**Figura 2-** Tipos de isotermas em sistemas gás/sólido



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015)

Na Figura 2, a classificação tipo I está relacionada a sólidos microporosos, onde a adsorção ocorre de maneira reversível e em monocamada. Esta categoria se divide em tipo I(a), que abrange poros com diâmetro inferior a 1 nm, e tipo I(b), que inclui microporos mais largos e até mesoporos com diâmetros médios entre 2 e 50 nm, com uma largura de 2,5 nm.

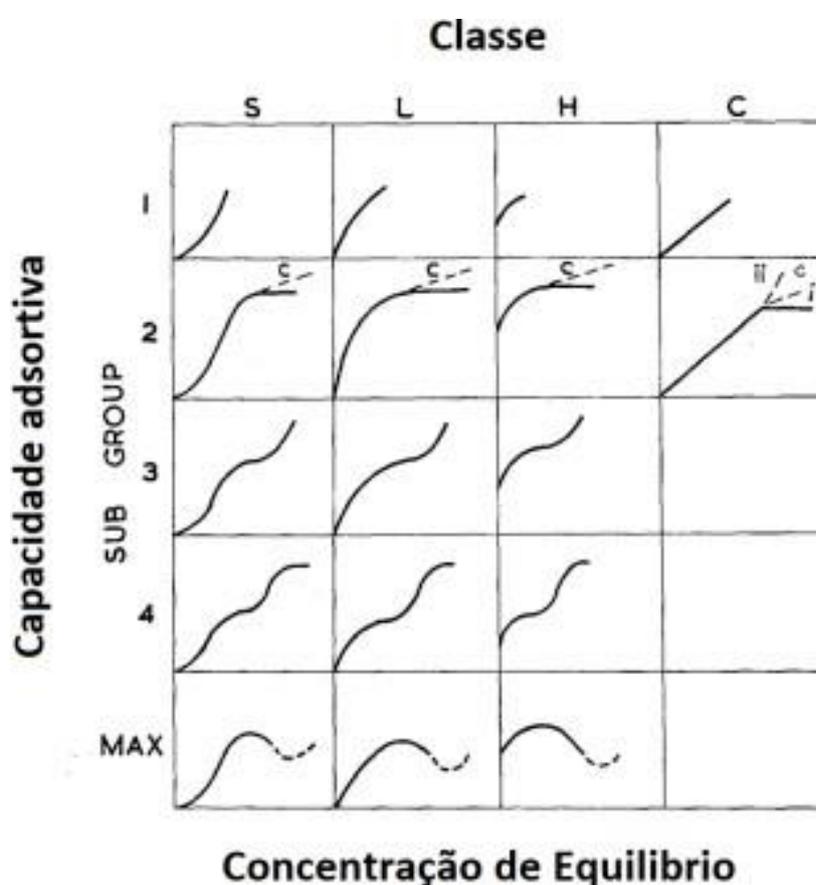
O tipo II se refere a materiais que podem ser não porosos ou macroporos, com diâmetros médios superiores a 50 nm. Neste caso, pode ocorrer formação de monocamada ou multicamada, sendo que a transição da monocamada para multicamada é representada por B. O tipo III é observado em sólidos não porosos ou macroporos, mas não apresenta formação de monocamada.

O tipo IV está associado a sólidos mesoporosos, com IV(a) indicando materiais com diâmetro superior a 4 nm, que mostram um fenômeno de histerese com condensação

capilar, enquanto IV(b) corresponde a materiais com diâmetro inferior a 4 nm. Estes tipos de isothermas são reversíveis e fortemente influenciados pela interação entre o adsorvente e o adsorvato. Finalmente, o tipo V ocorre em micro e mesoporos com interação de baixa intensidade entre adsorvente e adsorvato. O tipo VI, por outro lado, está relacionado a adsorventes com superfícies uniformes e não porosas.

Para uma melhor descrição do processo adsorptivo em sistemas líquido/sólido Giles *et al.* (1960) formularam uma classificação dividida em quatro principais grupos a citar: L, H, F e C como é descrito na Figura 3.

**Figura 3-** Tipos de isoterma para sistemas gás/líquido



Fonte: Adaptado de GILES *et al.* (1960)

Na Figura 3, são apresentadas diferentes formas de interação entre o adsorvato e o adsorvente, descritas como segue:

- Classe S (Sigmoidal): Esta forma ocorre quando a interação entre as moléculas do adsorvato é mais intensa do que a interação entre o adsorvente

e o adsorvato/solução. Ela é representada por uma curva que se inclina para cima.

- Classe L (Langmuir): Refere-se a uma interação forte, mostrando uma curva inicial que se inclina para baixo.
- Classe H (High): Nesta classe, a interação é extremamente forte, resultando em uma curva inicial com um comportamento quase vertical.
- Classe C (Constant): Apresenta uma relação proporcional com a quantidade de soluto adsorvido até o ponto de saturação, onde a curva se estabiliza.

Além disso, foi sugerida uma classificação em cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e MAX) com base no comportamento da adsorção ao atingir a saturação. O subgrupo (1) corresponde à ausência de saturação, (2) refere-se à saturação em monocamada, (3) indica saturação em multicamadas, (4) representa a saturação total em multicamadas, e (MAX) ocorre quando o adsorvente repele o adsorvato (Giles *et al.*, 1960).

As isotermas de adsorção foram elaboradas com o objetivo de melhor descrever o comportamento observado experimentalmente, entre os modelos propostos estão o de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, e dentre esses os mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich (Ferreira *et al.*, 2019; Hassan *et al.*, 2022).

Baseado na suposição que há um número definido de sítios o modelo de Langmuir presume que esses sítios possuem uma energia equivalente. Os sítios podem suportar uma única molécula de adsorvato cada de modo que não há interação entre as moléculas adsorvidas e a adsorção se procede em uma única camada (Nascimento *et al.*, 2020; Langmuir, 1918 *apud* Gayathri; Gopinath; Kumar, 2021; Atkins, 1994). Tal modelo é descrito pela Equação 6:

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

em que:  $q$  é a capacidade adsortiva do material ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir (constante de interação adsorvato/adsorvente em  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) e  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade adsortiva máxima ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

O modelo desenvolvido por Freundlich (Equação 7) é empiricamente caracterizado e sua aplicação direcionada para situações não ideais. Ele considera um sólido heterogêneo, onde os sítios de adsorção são diferentes e possuem energias distintas,

permitindo assim a formação de multicamadas de adsorção (Freundlich, 1906 *apud* Ben-Ali *et al.*, 2017).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

sendo:  $K_F$  é a constante de adsorção do modelo de Freundlich ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{-n}$ ),  $q_e$  é a capacidade adsorptiva no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $n$  é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície do material. O valor de  $n$  entre 1 e 10 sugere que a adsorção é favorável ou não.

O modelo de Langmuir-Freundlich ou Sips (Equação 8) apresenta algumas considerações, a saber: heterogeneidade das superfícies dos adsorventes, reconhecendo que diferentes sítios de adsorção podem ter afinidades variadas pelo adsorvato. Além disso, o modelo incorpora a não-idealidade das interações entre o adsorvente e o adsorvato, o que o diferencia do modelo de Langmuir tradicional, que assume adsorção ideal em uma superfície homogênea, resultando assim em um modelo híbrido para a adsorção (Sips, 1948 *apud* Loganathan *et al.* 2018;).

$$\frac{q_e}{q_{m\acute{a}x}} = \frac{(K_{LF} C_e)^n}{1 + (K_{LF} C_e)^n} \quad (8)$$

em que:  $K_{LF}$  é a constante de adsorção do modelo Langmuir-Freundlich ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Na literatura, diversos materiais vem sendo empregados como adsorventes, incluindo cinzas (Lu *et al.*, 2024), carvão vegetal (Lee *et al.*, 2024), casca de extração do tanino (Bacelo *et al.*, 2022), argila (Arjona *et al.*, 2024), lodo (Saini *et al.*, 2024), grafeno (Yao *et al.*, 2024) e resíduos agroindustriais (Pessoa *et al.*, 2024; Ilyas *et al.*, 2024; Din *et al.*, 2024). Notavelmente, os adsorventes derivados de resíduos agroindustriais têm recebido destaque crescente.

## 2.5. ADSORVENTES A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Os adsorventes derivados de resíduos agroindustriais estão sendo amplamente investigados para aplicação em processos de adsorção de diferentes contaminantes. Tornaram-se, assim, uma alternativa eficiente e sustentável, uma vez que provêm de fontes renováveis. Nesse contexto, novas fontes de materiais para a produção de adsorventes estão sendo objeto de estudo (Nascimento *et al.*, 2022; Ilyas *et al.*, 2024; Saini *et al.*, 2024).

Na produção de carvão, as técnicas mais comuns são a carbonização e a pirólise convencional. A carbonização envolve taxas de temperatura abaixo de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  e temperaturas inferiores a  $500^{\circ}\text{C}$ , com um tempo de residência longo, de horas a dias, visando aumentar a produção do carvão. Na pirólise convencional utiliza temperaturas acima de  $600^{\circ}\text{C}$  e um tempo de residência entre 5 e 30 minutos para obter o carvão, além de outros produtos como bio-óleo (Vieira *et al.*, 2014).

Na ativação do carvão, é necessário alcançar certas características, incluindo uma alta área superficial e uma quantidade adequada de grupos funcionais oxigenados na superfície. Para isso, podem ser empregados tratamentos físicos ou químicos. Na ativação química, a biomassa é frequentemente impregnada com agentes químicos como ácido fosfórico, cloreto de potássio, hidróxido de sódio, entre outros. Em seguida, o material é submetido a um tratamento térmico em temperaturas entre  $400^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ , seguido por uma lavagem para remover os resíduos dos reagentes. Na ativação física, durante o processo de carbonização ou pirólise em uma atmosfera inerte, o material é exposto a uma gaseificação a altas temperaturas (González-García, 2018).

Neste contexto, há uma crescente investigação sobre a utilização de resíduos como adsorventes para remoção de Quinolina. Rameshraj *et al.* (2012) utilizaram carvão ativado e cinzas de bagaço de cana de açúcar como adsorventes. Para tal, utilizaram soluções nas concentrações de 10 a  $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no pH 5,5, 5g do adsorvente em 100 mL por 24 horas. Os autores investigaram a adsorção de Quinolina em solução aquosa com diferentes temperaturas (isotermas), constatando que as cinzas de bagaço de cana de açúcar apresentaram uma capacidade de adsorção máxima de  $46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a 318 K. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com um valor de  $R^2$  de 0,998,  $K_F$  de  $1,17\text{ mg}^{(1-1/n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{(1/n)}$ , e  $n$  de 0,64. Além disso, os autores observaram que o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, com um valor de  $R^2$  de 0,995, um valor de  $k_2$  de  $0,002\text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Potenciano *et al.* (2017) estudaram o uso de casca de coco de dendê ativado com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para remoção de Quinolina de meio aquoso. Utilizaram três concentrações de trabalho ( $500, 2000$  e  $5000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e conduziram o ensaio cinético com um intervalo de tempo de 3 a 1440 minutos, 1 g de adsorvente em 50 mL. Os resultados obtidos mostraram que a adsorção acontece de maneira rápida, cujo equilíbrio é atingido após 240, 120 e 60 minutos, respectivamente. Ambos os modelos avaliados, pseudo-

primeira ordem e pseudo-segunda ordem, obtiveram um bom ajuste aos dados experimentais. As constantes cinéticas  $k_1$  para o modelo de pseudo-primeira ordem são, respectivamente, 0,071; 0,109 e 0,101  $\text{min}^{-1}$ . Para o modelo de pseudo-segunda ordem os valores de  $k_2$  foram nesta ordem 0,010; 0,009 e 0,004  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Com capacidade adsorptiva na ordem de 20,0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Não foram reportados dados para o estudo de equilíbrio.

Cui *et al.* (2020) realizaram um estudo no qual desenvolveram dois polímeros com superfícies magnéticas para a adsorção seletiva de Quinolina na faixa de concentração de 5 a 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a 300 rpm por 3 horas. Os autores observaram o modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais de ambos os materiais, com um valor de  $R^2$  de 0,992. Para o melhor dos dois adsorventes, o valor de  $k_2$  foi de 0,0025  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  e o  $q_e$  foi de 77,69  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . No que diz respeito aos resultados de equilíbrio, o modelo de Sips apresentou o melhor ajuste, com um  $R^2$  de 0,96 para o polímero SMIP/MCNSs, e os parâmetros obtidos foram  $n$  de 2,15 e  $K_S$  de 0,0104  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ . O valor de  $q_{max}$  para este polímero foi de 136,82  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Santos *et al.* (2024) utilizaram óxido de grafeno e um hidrogel a base ágar e óxido de grafeno para remoção de Quinolina de meio aquoso. No estudo do equilíbrio adsorptivo foi utilizada uma faixa de concentração de 0 a 45  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH=4) e massa de adsorventes de 0,005 g para 50 mL, a 200 rpm por 2 horas (tempo de equilíbrio). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips, cujos resultados para hidrogel apresentou um  $R^2$  superior a 0,99 para os três modelos, já para o óxido de grafeno os dados apenas se ajustou ao modelo de Freundlich. Para a adsorção da Quinolina pelo hidrogel a capacidade máxima ( $q_{max}$ ) foi igual a 76,7  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e para óxido de grafeno de a 79,5  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e valores de  $n$  superiores a 1, indicando natureza favorável e heterogeneidade energética dos sítios de adsorção.

Estes estudos foram os encontrados na literatura empregando adsorventes para adsorção de Quinolina. Desta forma, os trabalhos a seguir são exemplos da aplicação de carvão ativado preparado a partir de biomassa residual na remoção de compostos orgânicos.

Silva *et al.* (2018) utilizaram carvão da casca de amendoim ativado fisicamente para remover fenol de meios aquosos cujas condições de operação foram: pH igual a 6,  $C_0$  igual a 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , V.A. 300 rpm, granulometria menor de 0,09 mm e relação massa do adsorvente e volume da solução (M/V) de 4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  alcançando um percentual de

remoção de 99,5%. O estudo cinético apresentou equilíbrio em 120 minutos de modo que o modelo de pseudo ordem  $n$  apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais com uma capacidade adsortiva de equilíbrio de  $20,83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e uma constante cinética de  $0,00022 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . No estudo de equilíbrio adsortivo o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi de Fritz-Schlunder com menor resíduo deixado pelo modelo ( $\text{Sr}^2$ ),  $K_{\text{FS}} = 4,63((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3})^{-b1})$  e  $q_{\text{max}}$  igual a  $29,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Singh *et al.* (2022) exploraram o uso de resíduos de poda de eucalipto para a purificação de águas residuais de refinarias de petróleo, especificamente para a remoção de fenol, utilizando uma solução na concentração de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 120 rpm por 4 horas (240 min). Ao analisar a cinética do processo, observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados. A capacidade adsortiva no equilíbrio foi de  $107,12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e constante cinética de  $0,057 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . No que concerne ao equilíbrio de adsorção, o modelo de Freundlich foi o mais adequado, com valor de  $n$  igual a 3,9, indicando natureza favorável.

### 3 METODOLOGIA

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque de Quinolina (NEON, 96%) na concentração de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . As soluções de trabalho foram obtidas através de diluição a solução estoque. Todos os reagentes utilizados para ajuste de pH e execução dos ensaios foram de grau analítico.

A quantificação dos teores de Quinolina foi realizada antes e após a condução dos experimentos de adsorção utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis) (TermoScientific, Genesys 10S UV-Vis). Uma varredura espectral no intervalo de 200-800 nm foi executada para identificar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico da Quinolina. Com base nesse  $\lambda$ , foi construída uma curva analítica, e os limites de detecção e quantificação foram calculados, além da avaliação da precisão do método conforme o INMETRO (2020). Ensaios em branco foram realizados para cada experimento. O cálculo da quantidade adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsortiva,  $q$ ) foi realizado através da Equação (1), item 2.3.

#### 3.1. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram preparados a partir de cascas de amendoim, casca de ovo, e madeira de poda de umbaúba e eucalipto. Para a casca de amendoim, foram obtidos materiais *in natura* (IN A) e ativado quimicamente (CA); para a casca de ovo *in natura* e calcinado. Os carvões da madeira de poda de umbaúba (Umb C) e de eucalipto (CE) foram gentilmente fornecidos pela empresa Elephant LTDA. A produção dos Umb C e CE foi realizada pela carbonização em fornos metálicos de chão, com fonte de aquecimento interna (autotérmicos), durante um período de 4 horas a  $500^\circ\text{C}$ . Os carvões assim preparados foram ativados quimicamente sendo denominados de Umb CA e CEA, respectivamente.

Inicialmente, os resíduos de cascas de amendoim e casca de ovo passaram por lavagem em água corrente, foram cortados, secos a  $105^\circ\text{C}$  em uma estufa de secagem (marca: Splabor) por 6 horas, triturados em um moinho de facas (marca: Cienlab; modelo:CE-430), e lavados por imersão com água destilada. Em seguida, foram secos em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 6 horas. O material assim preparado foi denominado de adsorvente *in natura*. Aproximadamente 20 gramas do adsorvente *in natura* foram submetidos ao processo de carbonização.

A carbonização da casca de amendoim seguiu o protocolo descrito por Gama (2016), realizada em atmosfera com oxigênio limitado (marca: Quimis), com uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto. O material permaneceu a 100°C por 30 minutos, a 200°C por 1 hora, e a 350°C por 1 hora. A carbonização da casca de ovo foi conduzida na mufla com uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto, até atingir 800°C, permanecendo nessa temperatura por 2 horas.

A ativação química foi realizada utilizando ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, marca Vetec). O reagente foi adicionado ao material (IN A, CUM e CEA) na concentração de 5:3 (p/V), em material refratário, e homogeneizado com um bastão de vidro. Em seguida, a mistura foi levada à mufla. Esse procedimento, adaptado de Clark (2010), que utilizou uma proporção de (1:1). A carbonização seguiu o mesmo protocolo utilizado para obtenção dos materiais carbonizados. Após resfriamento, o carvão ativado foi lavado por imersão com solução de NaHCO<sub>3</sub> 1% (FMaia) para remoção do ácido residual até que a solução atingisse pH entre 6 e 7. Posteriormente, foi lavado com água destilada e seco em estufa a 105°C por 24 horas.

Os adsorventes preparados foram classificados utilizando uma série de peneiras de Tyler para granulometria, conforme descrito por Silva *et al.* (2018).

### 3.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Com o intuito de identificar o adsorvente mais eficaz, foram conduzidos ensaios em triplicata, utilizando condições previamente avaliadas no grupo de pesquisa. Sendo assim, foi utilizada uma relação massa do adsorvente pelo volume da solução (M/V) de 2 g·L<sup>-1</sup> de cada adsorvente (granulometria inferior a 0,09 mm), separadamente, em contato com 25 mL da solução na concentração de 30 mg·L<sup>-1</sup> de Quinolina. Os experimentos foram realizados utilizando a velocidade de agitação a 100 rpm (mesa agitadora marca: Orbital; modelo: KS130) por 3 horas, mantendo o pH natural da solução (5) e a temperatura ambiente (30 ± 2°C), em seguida, as amostras foram filtradas usando papel de filtro quantitativo de faixa azul (Unifil). Posteriormente, os teores de Quinolina foram quantificados conforme procedimento anteriormente delineado. A partir dos resultados obtidos sobre as capacidades de adsorção (calculadas pela Equação 1, item 2.3) e o percentual de remoção (%R) (Equação 9), foi selecionado os adsorventes mais eficazes. Este material foi posteriormente caracterizado e empregado nos estudos subsequentes.

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)100}{C_0} \quad (9)$$

sendo:  $C_0$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração inicial e  $C_f$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração final.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

O adsorvente selecionado, juntamente com seu precursor quando aplicável, foi caracterizado pela análise de adsorção/dessorção de nitrogênio foi conduzida pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para quantificação do diâmetro dos poros e pelo método de Banet, Joyner e Halenda (BJH) para determinar a área superficial específica e o volume dos poros dos adsorventes. Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química (MRAI) - UFPE.

Além disso, a análise de espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada a partir de um espectrômetro da marca Perkin Elmer (Spectrum 400) através da técnica de Refletância Total Atenuada com o objetivo de identificar a natureza dos grupos funcionais na superfície dos materiais. Os experimentos foram conduzidos na faixa do infravermelho, abrangendo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para o tratamento dos dados, foi escolhido o *software Origin* (Versão 95E). Essa análise foi conduzida no Laboratório de Combustível do LITPEG - UFPE.

O método do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) foi utilizado para avaliar a carga superficial do adsorvente em relação ao pH da solução. O estudo foi conduzido tanto para os adsorventes selecionado quanto para seu precursor. Inicialmente, 0,1 g do adsorvente foi misturado com água destilada com pH variando entre 2 e 9. A solução foi mantida sob agitação constante a 300 rpm. Após um período de 24 horas, o pH foi medido novamente, e um gráfico foi plotado com os valores de pH final menos pH inicial ( $\text{pH}_{\text{FINAL}} - \text{pH}_{\text{INICIAL}}$ ) em função do pH inicial. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi identificado como o valor de pH no qual a curva cruza o eixo do pH inicial.

A determinação da concentração de sítios ativos foi realizada utilizando o método de titulação proposto por Boehm em 1994. A análise envolveu a mistura de 0,5 g do adsorvente com 50 mL de soluções de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ;  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ;  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ;  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respectivamente, sob agitação constante de 200 rpm. Após 24 horas, as amostras foram filtradas e submetidas a titulações com soluções padrão de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (para os filtrados contendo  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ ) e  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (para o filtrado contendo  $\text{HCl}$ ), conforme adaptado de Li *et al.* (2017). Ensaios de controle foram conduzidos seguindo o mesmo procedimento das amostras.

A quantificação dos grupos funcionais contendo oxigênio foi baseada na neutralização de diferentes grupos pelos seguintes reagentes: NaOH (grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (grupos carboxílicos e lactônicos), NaHCO<sub>3</sub> (grupos carboxílicos) e HCl (grupos básicos), calculada de acordo com a Equação 10.

$$X_{\text{Grupos}} = \frac{V_T N_B (V_B - V_{am})}{V_{al}} \quad (10)$$

Em que:  $V_T$  (mL) representa o volume do reagente consumido,  $N_B$  (mol·L<sup>-1</sup>) indica a concentração do titulante padrão,  $V_B$  (mL) é o volume do titulante utilizado nos ensaios de controle,  $V_{am}$  (mL) corresponde ao volume do titulante empregado nas soluções das amostras filtradas e  $V_{al}$  (mL) é o volume da alíquota do filtrado.

Os procedimentos mencionados foram executados no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade, também na UFPE.

### 3.4. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERACIONAIS

Visando à eficiência do processo adsorptivo foram realizados ensaios para definir as condições operacionais. Bem como, avaliar os efeitos das variáveis sobre o processo adsorptivo.

#### 3.4.1. Seleção da granulometria dos adsorventes

Utilizando uma série de peneiras Tyler os adsorventes selecionados foram classificados em três faixas granulométricas: 0,150-0,212 mm, 0,09-0,150 mm e abaixo de 0,09 mm. Em seguida, foi realizado o ensaio em triplicata para cada faixa, a partir das condições supracitadas. As suspensões foram filtradas por meio do papel de filtro faixa azul, os teores da Quinolina foram quantificados e calculadas as capacidades adsorptivas bem como os percentuais de remoção.

#### 3.4.2. Avaliação do pH inicial da solução no processo adsorptivo

Foram realizados ensaios visando avaliar a influência do pH inicial da solução sobre o processo adsorptivo da Quinolina. Foram usadas soluções com pH variando de 5 a 9. O ajuste do pH das soluções foi realizado utilizando ácido clorídrico (HCl, marca: Química moderna) e hidróxido de sódio (NaOH, marca: Química moderna), ambos na concentração de 0,1 mol·L<sup>-1</sup> com auxílio de um pHmetro (marca: AKSO modelo:AK103).

Os ensaios foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 125 mL, nos quais foram adicionados 25 mL da solução da Quinolina na concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  a 2 g do adsorvente por litro da solução ( $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). As suspensões foram colocadas em agitação a 100 rpm por 3 horas, mantendo a temperatura a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Posteriormente, as soluções foram filtradas e os teores de Quinolina foram quantificados.

### **3.4.3. Avaliação do efeito da velocidade de agitação no processo adsortivo**

Com o objetivo de investigar o efeito da velocidade de agitação (V.A.) no processo de adsorção, foram conduzidos experimentos em triplicata em quatro velocidades (100, 150, 200 e 250 rpm), além de um ensaio sem agitação. Os ensaios foram realizados utilizando a relação  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  da solução na concentração de  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de Quinolina, mantendo o pH definido no estudo anterior, por um período de 3 horas, a uma temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ao final dos experimentos, as soluções foram filtradas e os teores de Quinolina foram quantificados.

### **3.4.4. Estudo da influência da relação massa dos adsorventes e volume da solução na adsorção**

Para avaliar o efeito da relação massa dos adsorventes e volume da solução (M/V) no processo adsortivo, foram realizados ensaios nas relações 1, 2, 4, 8, 16 e  $32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Os ensaios foram conduzidos utilizando da solução de  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de Quinolina, mantendo os valores de pH e V.A. estabelecidos nos estudos anteriores, por um período de 3 horas, a uma temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Após esse intervalo tempo, as amostras foram filtradas utilizando papel de filtro e em seguida quantificadas.

Com o intuito de identificar a relação M/V que apresenta a melhor relação entre a capacidade adsortiva e o percentual de remoção foi gerado um gráfico de duplo eixo Y. A relação M/V selecionada para os estudos subsequentes foi aquela mais próxima da interseção entre as curvas, indicando a melhor performance dos adsorventes.

## **3.5. ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO**

Com base nas condições estabelecidas nos estudos anteriores, os estudos cinéticos de adsorção foram conduzidos. Os ensaios cinéticos consistiram em colocar os adsorventes em contato com soluções de Quinolina ( $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em intervalos de tempo

de 0 a 360 minutos. Para analisar a cinética de adsorção, foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2, item 2.3); e pseudo-segunda ordem (Equação 3, item 2.3). Além disso, os dados também foram aplicados aos modelos de Weber-Moris (Equação 4, item 2.3) e Boyd (Equação 5, item 2.3).

Os modelos foram ajustados aos dados experimentais utilizando o software Origin 8.5 por meio de ajuste não linear. A qualidade dos ajustes dos modelos foi avaliada calculando-se os valores do qui-quadrado ( $Sr^2$ , Equação 11) e os coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ) (Vilvanathan; Shanthakumar, 2018).

$$Sr^2 = \sum_{i=1}^w \frac{(q - q_{cal})^2}{q_{ex}} \quad (11)$$

em que:  $q$  e  $q_{cal}$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) a capacidade adsorptiva no equilíbrio dos dados experimentais e a obtida a partir do cálculo do modelo, respectivamente e  $w$  o número de experimentos.

### 3.6. EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram conduzidos com base nas condições estabelecidas anteriormente. Experimentos foram realizados utilizando soluções de Quinolina com concentrações variando de 1 a 100  $mg \cdot L^{-1}$  ou 1 a 250  $mg \cdot L^{-1}$  a depender do adsorvente utilizado, mantendo a temperatura a  $30 \pm 2^\circ C$ . Para avaliar o processo de adsorção, foram aplicados os modelos de Langmuir (Equação 6, item 2.4), Freundlich (Equação 7, item 2.4) e Sips (Equação 8, item 2.4). A avaliação dos modelos seguiu procedimento similar ao dos modelos cinéticos.

### 3.7. AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DOS ADSORVENTES

Após realizar o processo de adsorção nas mesmas condições estabelecidas no estudo de equilíbrio, para uma concentração de 30  $mg \cdot L^{-1}$ , em frascos Erlenmeyers separados, a suspensão foi filtrada e os teores de Quinolina foram quantificados antes e após a adsorção. Os papéis de filtro contendo os adsorventes foram então colocados em uma estufa a  $60^\circ C$  por 6 horas. Posteriormente, as massas foram novamente pesadas em frascos Erlenmeyer, e em seguida, foram conduzidos ensaios para dessorver o composto. Durante esse processo, foi avaliado os seguintes eluentes: ácido clorídrico (HCl), cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) e água, cujo volume foi dos eluentes foi 12,5 mL, nas concentrações de 0,05  $mol \cdot L^{-1}$  e 0,01  $mol \cdot L^{-1}$ . V.A. 200 rpm e tempo de

contato de 60 minutos e após isso um novo ciclo de adsorção foi realizado para avaliar a eficiência de remoção. A eficiência do processo foi determinada utilizando o percentual de dessorção (E%).

$$\%E = \frac{C_{fdes}}{(C_{iad} - C_{fad})} \frac{V_{des} m_{ad}}{V_{ad} m_{des}} * 100\% \quad (12)$$

sendo:  $C_{fdes}$  é a concentração final de Quinolina no eluente ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_{iad}$  e  $C_{fad}$  são as concentrações iniciais e finais da solução contendo Quinolina na adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $V_{des}$  é o volume de eluente utilizado na dessorção (mL);  $V_{ad}$  é o volume da solução contendo a Quinolina utilizado na adsorção (mL);  $m_{ad}$  e  $m_{des}$  são as massas de adsorvente utilizadas na adsorção e na dessorção (g), respectivamente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são expostos os resultados da seleção do adsorvente, da caracterização dos adsorventes selecionados e seus precursores, da avaliação das condições operacionais do processo. Além disso, são apresentados os resultados relativos ao estudo cinético, de equilíbrio e ensaios de dessorção.

### 4.1. QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA

A quantificação da Quinolina foi realizada utilizando espectrofotometria UV-Vis. Uma varredura espectral no intervalo de 200 nm a 800 nm foi conduzida para selecionar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico da Quinolina. O  $\lambda$  selecionado para construção da curva analítica foi o de 312 nm. Foi construída uma curva analítica na faixa de concentração de 1 a 50 mg·L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos para o Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), Coeficiente de Variação (CV) e Coeficiente de correlação (r) estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Parâmetros da curva analítica para a quantificação da Quinolina

| Parâmetros                    | $\lambda$ (312 nm) |
|-------------------------------|--------------------|
| Coeficiente de correlação (r) | 0,999              |
| LD (mg·L <sup>-1</sup> )      | 0,03               |
| LQ (mg·L <sup>-1</sup> )      | 0,30               |
| CV (%)                        | 2,16               |

Fonte: O autor (2024).

Com base nos resultados da Tabela 1, constata-se que o método desenvolvido para a quantificação da Quinolina possui boa precisão (CV < 5%), além disso o coeficiente de correlação indica um bom ajuste da curva analítica aos dados experimentais, estando conforme ao INMETRO (2020).

### 4.2 SELEÇÃO DOS ADSORVENTES

Foram realizados ensaios, conforme o item 2.3, com os adsorventes preparados visando selecionar aquele que apresentar maior capacidade de adsorção e eficiência de remoção da Quinolina, cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2-** Capacidade adsortiva e percentual de remoção (%R) da Quinolina pelos adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais. Condições:  $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; granulometria  $< 0,09 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 5$ ;  $100 \text{ rpm}$ ;  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $3 \text{ h}$ .

| Adsorventes          | Capacidade adsortiva<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | %R          |
|----------------------|---|-------------|
| CA Umb               | $15 \pm 2$  | 80,2        |
| Umb C                | $0,3 \pm 0,1$   | 1,8         |
| AC                   | $14,88 \pm 0,01$  | 85,1        |
| <b>CA</b>            | <b><math>16,53 \pm 0,05</math></b>                          | <b>94,6</b> |
| IN A                 | -   | -           |
| <b>CEA</b>           | <b><math>16,7 \pm 0,3</math></b>                            | <b>94,4</b> |
| Euc C                | $3,4 \pm 0,3$   | 19,3        |
| Ovo <i>in natura</i> | $1,7 \pm 0,1$   | 9,6         |
| Ovo calcinado        | $1,73 \pm 0,06$   | 9,7         |

A = amendoim; C = carvão; CA = carvão ativado; CEA = Carvão ativado de madeira de poda de eucalipto; Euc = eucalipto; IN= in natura e Umb = umbaúba;

Fonte: O autor (2024).

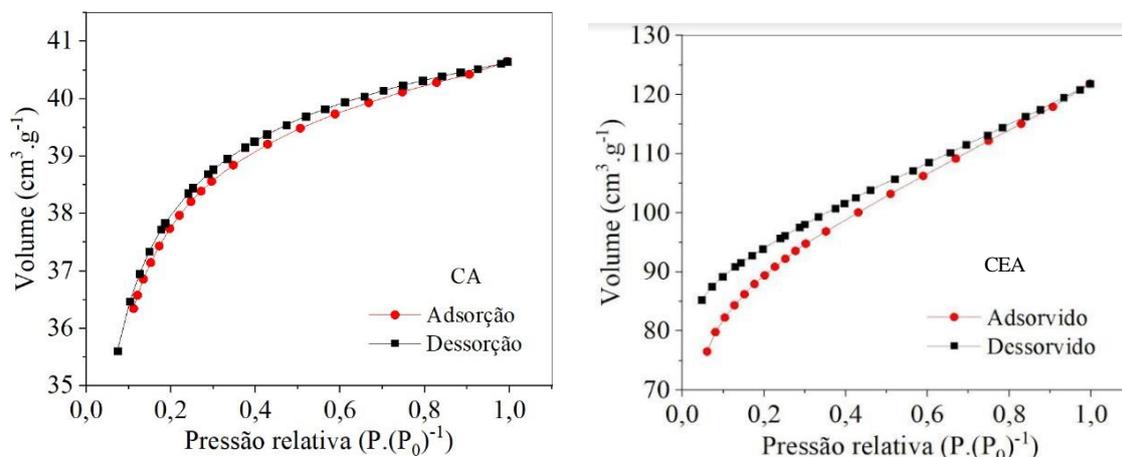
Os resultados apresentados na Tabela 2, indicam que todos os adsorventes preparados, exceto a casca de amendoim *in natura* e carvão de umbaúba, possuem potencial para adsorção da Quinolina. No entanto, os carvões ativados da casca de amendoim e da madeira de poda de eucalipto foram os mais eficazes em termos de capacidade adsortiva e eficiência de remoção. Sendo assim, ambos materiais foram selecionados para os demais estudos.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Os adsorventes selecionados bem como seus precursores foram caracterizados pelas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) e titulação Boehm.

#### 4.3.1 Adsorção e dessorção de nitrogênio

Utilizando os modelos propostos por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH), é possível classificar e quantificar a estrutura dos poros dos materiais. As isotermas para os adsorventes CA e CEA estão mostradas na Figura 4.

**Figura 4-** Isotermas de adsorção/dessorção para os adsorventes CA e CEA

Fonte: O autor (2024).

Com base na Figura 4, a isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  para o CA se assemelha a do tipo IV-B e para o CEA ao tipo IV-A conforme a classificação das isotermas proposto por Thommes *et al.* (2015), estando associadas a sólidos mesoporosos. Ambas exibem o fenômeno de histerese associado à condensação do poro. Porém para o CEA a histerese é não fechada que pode ser atribuído a fatores como a baixa rigidez do material, a afinidade do gás com a superfície heterogênea do CEA e o potencial de adsorção nas paredes dos poros. Os valores referentes à área superficial específica, ao diâmetro médio e ao volume dos poros para *INA*, CA, *INE* e CEA estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3-** Resultados referentes à área superficial específica, diâmetro médio e volume dos poros dos adsorventes *INA*, CA, *INE* e CEA.

| Parâmetros                               | <i>INA</i> | CA    | <i>INE</i> | CEA  |
|--|------------|-------|------------|------|
| Área superficial ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )  | 0,720      | 694   | 1,8        | 134  |
| Diâmetro médio do poro (nm)              | 1,13       | 3,12  | 4,5        | 2,61 |
| Volume dos poros ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) | 0,007      | 0,023 | 0,007      | 0,18 |

Fonte: O autor (2024).

Pode ser constatado pela Tabela 3 o aumento da área superficial e volume dos poros para ambos os carvões quando comparado como material *in natura*. Com relação

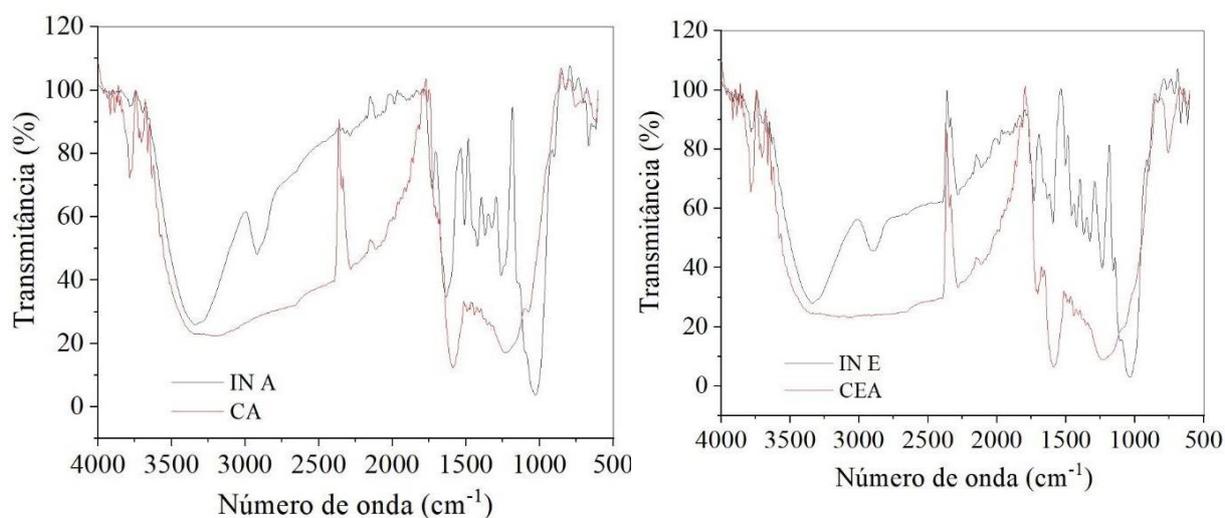
ao diâmetro médio dos poros para o CA ocorreu um aumento e uma redução para CEA. O aumento pode ser decorrente da evaporação do ácido fosfórico durante o processo de ativação, que contribui para a formação de cavidades transformadas em poros.

Conforme as normas de classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), ambos os adsorventes CA e CEA são classificados como mesoporosos, uma vez que seus diâmetros estão na faixa de 2 a 50 nm, corroborando com o que foi visto nos gráficos da Figura 4.

#### 4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi empregada para investigar e analisar os grupos funcionais na superfície dos materiais adsorventes IN e CA. Os espectros resultantes estão apresentados na Figura 5.

**Figura 5** - Espectros do FT-IR. A) Amendoim (IN e CA) e B) Euc (IN e CEA)



Fonte: O autor (2024).

Os espectros de FT-IR mostrados na Figura 5 indicam uma redução e deslocamento dos picos dos grupos funcionais na superfície do material IN em comparação com os carvões ativados, devido ao tratamento térmico-químico.

Para o IN A, observou-se uma banda entre 3435 e 3440  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de fenóis, álcoois e água. A banda entre 2922 e 2855  $\text{cm}^{-1}$  indica presença de grupo C-H e C-C (alcanos). Hemicelulose (-COOH) e celulose (-C-O) aparecem entre 1450 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto lignina (-C=O) é identificada entre 1750 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  conforme Jian *et al.* (2018). Picos fracos em 1740  $\text{cm}^{-1}$  e 1738  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados ao grupo carbonila

(C=O), confirmando aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Picos intensos em  $1642\text{ cm}^{-1}$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$ , associados a C=C, indicam compostos aromáticos e alcenos. Picos menos intensos na faixa de  $1465$  a  $1427\text{ cm}^{-1}$  correspondem a C-H, enquanto picos em  $1380\text{ cm}^{-1}$  e  $1330\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados ao estiramento C-O e à deformação O-H, sugerindo menor concentração de carbonatos e alcenos. A banda na faixa de  $1050$  a  $1037\text{ cm}^{-1}$  está associada ao grupo C-O, indica alta abundância de ésteres e éteres conforme Sharma *et al.* (2023).

Durante a ativação, grupos funcionais entre  $1574$  e  $1182\text{ cm}^{-1}$ , associados a materiais lignocelulósicos da casca de amendoim, são liberados. No processo de modificação da biomassa com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Bayat *et al.* (2018) atribuíram o pico em  $1182\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento de P=OOH ou P-O-C, e o pico em  $3342\text{ cm}^{-1}$  ao O-H das hidroxilas. Constatando-se assim, a presença de grupos oxigenados na superfície do CA.

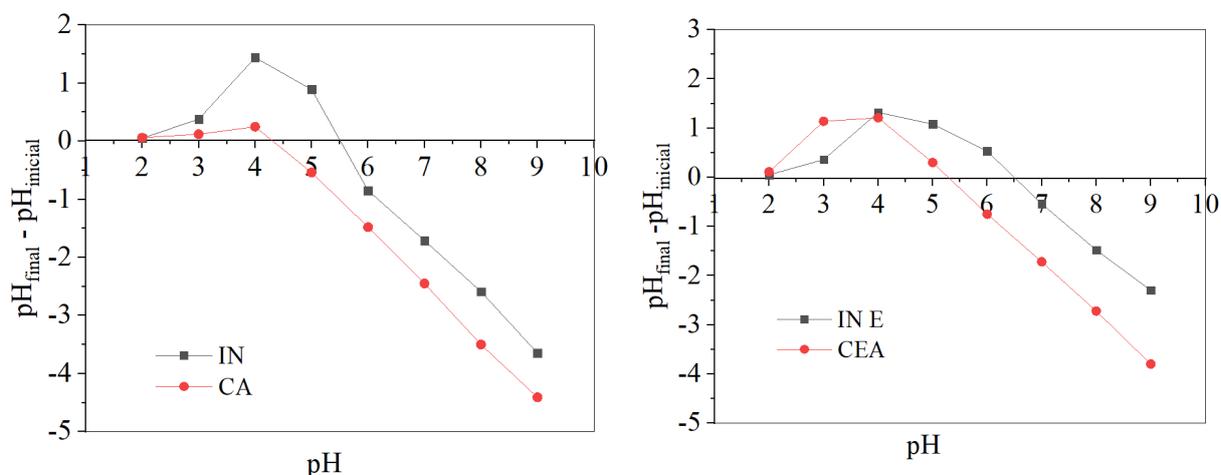
Para o material *in natura* (IN E), pico em  $3325\text{ cm}^{-1}$  está associado ao alongamento da ligação -OH, característico dos grupos hidroxila em celulose, hemicelulose e lignina. Bandas entre  $3000$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$  indicam o alongamento assimétrico C-H em grupos metil e metileno da lignina. As bandas na faixa de  $1700$  a  $1735\text{ cm}^{-1}$  estão ligadas ao grupo C=O das hemiceluloses ou à ligação éster em hemicelulose e lignina. Bandas em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$  são típicas de grupos carbonila, com o pico em  $1615\text{ cm}^{-1}$  representando o alongamento da ligação carbonila na lignina. Picos de  $1540$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações C=C nos anéis aromáticos da lignina, associadas às unidades guaiacil e siringil. Bandas em  $1447$  e  $1457\text{ cm}^{-1}$  refletem deformações assimétricas em alcano e vibrações de flexão em celulose e hemicelulose. Os sinais em  $1368\text{ cm}^{-1}$ , dentro da faixa de  $1375$ - $1365\text{ cm}^{-1}$ , indicam deformação angular em celulose e hemicelulose. Finalmente, as bandas em  $1317$  e  $1319\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à deformação angular característica da celulose.

Para o CEA, houve um desaparecimento de uma banda na região de  $3500$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  devido ao tratamento térmico-químico em que o material foi submetido; uma banda entre  $1700$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento da ligação C=O (grupos carbonila). A banda na faixa de  $1600\text{ cm}^{-1}$  pode indicar estiramentos de anéis aromáticos, e o pico observado na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento de P=O ou de P=OOH (Han et al., 2020).

### 4.3.3 pH do ponto de carga zero

A análise do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), é crucial para compreender o comportamento do adsorvente quando exposto a soluções com diferentes níveis de pH. Esse estudo determina o pH no qual a superfície do material possui carga líquida nula. A Figura 6 exibe os valores do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para o CA e o CEA ambos tratados como  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e seus precursores.

**Figura 6-**  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para os adsorventes A) IN e CA B) IN E e CEA



Fonte: O autor (2024).

Observando o gráfico da Figura 6A, ocorreu uma redução do valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 5,5 do material IN para 4,3 para o CA. Comportamento semelhante foi observado para o CEA ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,5$ ) quando comparado ao IN E ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,5$ ), conforme Figura 6B. Esta redução pode estar relacionada ao tratamento dado ao adsorvente durante o processo de ativação com o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Segundo Albatrni, Qiblawey e Al-Marri (2022), quando o pH da solução é inferior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do material tende a ficar carregada positivamente, o que favorece a adsorção de contaminantes aniônicos. Por outro lado, se o pH da solução for superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , alguns grupos na superfície do material liberam íons  $\text{H}^+$ , tornando a superfície aniônica e, assim, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas.

### 4.4.4. Titulação de Boehm

Para obter um entendimento mais detalhado sobre a superfície dos materiais antes e depois do processo de ativação, e com base nos resultados obtidos pelo FT-IR, foi

utilizado o método de titulação de Boehm para quantificar e qualificar os grupos oxigenados presentes na superfície dos materiais, conforme a Tabela 4.

**Tabela 4-** Concentração dos grupos ácidos e básicos nos adsorventes *IN A*, *CA*, *IN E* e *CEA*

| Adsorventes | Grupos ácidos (mmol·g <sup>-1</sup> ) |             |              | Grupos básicos (mmol·g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------------------------------|-------------|--------------|--|
|             | Fenólicos                             | Lactônicos  | Carboxílicos |  |
| <i>IN A</i> | 1,02 ± 0,03                           | 0,60 ± 0,05 | 0,10 ± 0,03  | 1,12 ± 0,02                            |
| <i>CA</i>   | 2,62 ± 0,03                           | 0,80 ± 0,13 | 1,30 ± 0,15  | 1,13 ± 0,03                            |
| <i>IN E</i> | 1,08 ± 0,04                           | 0,56 ± 0,06 | 0,15 ± 0,06  | 1,52 ± 0,03                            |
| <i>CEA</i>  | 2,70 ± 0,04                           | 0,72 ± 0,18 | 1,40 ± 0,18  | 1,54 ± 0,03                            |

Fonte: O autor (2024)

Como pode ser observado na Tabela 4, ocorreu um aumento nos grupos fenólicos, lactônicos e carboxílicos após a ativação ácida dos materiais. Estes aumentos confirmam os dados obtidos pelo FT-IR. Ainda pode ser constatado na Tabela 4, que não ocorreu mudança nos grupamentos básicos, possivelmente devido a lavagem com o bicarbonato de sódio para remoção dos ácidos residuais.

#### 4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Para compreensão do processo adsorptivo, é essencial avaliar as condições operacionais que afetam a remoção de compostos orgânicos como é o caso da Quinolina. Neste item, são expostos os resultados da investigação sobre os efeitos da granulometria dos adsorventes selecionados, variação do pH inicial da solução, da velocidade de agitação e da relação entre as massas dos adsorventes e o volume da solução.

##### 4.4.1 Granulometria dos adsorventes selecionados

Para avaliar o efeito da granulometria dos adsorventes sobre o processo adsorptivo, foi realizado um estudo em três faixas, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Avaliação do efeito da granulometria dos adsorventes carvão da casca de amendoim (CA) ativada e carvão da madeira da poda de eucalipto ativado (CEA). Condições:  $C_0= 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=5$ ; 100 rpm;  $29 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $2 \text{ g L}^{-1}$  e  $t= 3 \text{ h}$

| Granulometria (mm) | $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ |                                   | %R           |              |
|--------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|
|                    | CA                                 | CEA                               | CA           | CEA          |
| 0,09-0,150         | $12,7 \pm 0,2$                     | $20,9 \pm 0,1$                    | 91,01        | 94,32        |
| 0,150-0,212        | $12,0 \pm 0,3$                     | $20,2 \pm 0,2$                    | 86,43        | 91,42        |
| <0,09              | <b><math>13,37 \pm 0,01</math></b> | <b><math>21,5 \pm 0,11</math></b> | <b>95,65</b> | <b>97,25</b> |

Fonte: O autor (2024)

Como pode ser observado na Tabela 5, a diferença entre o menor e o maior valor tanto da capacidade adsortiva como do %R foi inferior a 10% para ambos os materiais. No entanto, a granulometria <0,09 nm foi a que apresentou maior efeito positivo. Isso ocorre devido à maior área superficial específica e maior disponibilidade de sítios ativos de adsorção nas partículas menores conforme Zhu *et al.* (2023).

#### 4.4.2 Avaliação do pH inicial da solução no processo adsortivo

O pH da solução desempenha um papel fundamental no processo adsortivo, pois influencia a carga superficial do adsorvente e indica o grau de dissociação ou protonação do soluto (Qiblawey; Al-Marri, 2022). Para avaliar o efeito do pH inicial da solução no processo adsortivo da Quinolina pelos CA e CEA foram realizados ensaios na faixa de pH de 5-9, cujos resultados estão descritos na Tabela 6.

**Tabela 6** - Avaliação do efeito do pH inicial da solução na adsorção da Quinolina pelo CA e CEA. Condições:  $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; granulometria = < 0,09 mm; 100 rpm;  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e 3 h.

| pH | CA                                 |              | CEA                                |              |
|----|------------------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|
|    | $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | %R           | $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | %R           |
| 5  | <b><math>17,3 \pm 0,02</math></b>  | <b>93,26</b> | <b><math>14,34 \pm 0,03</math></b> | <b>93,19</b> |
| 6  | $15,9 \pm 0,04$                    | 85,58        | $13,71 \pm 0,06$                   | 89,30        |
| 7  | $17,0 \pm 0,01$                    | 91,89        | $14,36 \pm 0,04$                   | 92,77        |
| 8  | $17,2 \pm 0,05$                    | 92,86        | $14,31 \pm 0,03$                   | 92,83        |
| 9  | $17,0 \pm 0,04$                    | 91,97        | $13,99 \pm 0,02$                   | 90,73        |

Fonte: O autor (2024)

Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam que não ocorreu uma grande variação (ordem de 2%) na capacidade adsorptiva de ambos os materiais faixa de pH da solução avaliada. Desta forma o pH natural da solução (pH 5) foi o selecionado para os demais estudos. Desta forma, reduzindo os custos com uso de reagente para ajuste de pH.

#### 4.4.3 Efeito da velocidade de agitação no processo adsorptivo

A velocidade de agitação pode impactar a taxa de adsorção, pois ajuda a reduzir a espessura da camada limite e mantém as partículas suspensas no meio, o que aumenta a velocidade do processo de adsorção (Sajid *et al.* 2022; Levenspiel,2010). Os resultados para avaliação do efeito da velocidade de agitação na adsorção da Quinolina pelo CA e CEA estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7-** Avaliação do efeito da velocidade de agitação na adsorção de Quinolina pelo carvão ativado da casca de amendoim e da madeira da poda de eucalipto. Condições:  $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ; granulometria= $<0,09 \text{ mm}$ ;  $29 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH =5 e 3 h.

| Velocidade de agitação (rpm) | CA                                 |              | CEA                                |              |
|------------------------------|------------------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|
|                              | $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | %R           | $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | %R           |
| Sem agitação                 | $16,74 \pm 0,07$                   | 91,53        | $16,72\pm 0,06$                    | 95,12        |
| 100                          | $16,7 \pm 0,$                      | 91,88        | $16,6\pm 0,2$                      | 94,47        |
| 150                          | $16,3\pm 0,4$                      | 89,52        | $16,6\pm 0,1$                      | 94,26        |
| 200                          | <b><math>17,2\pm 0,1</math></b>    | <b>94,36</b> | <b><math>16,90\pm 0,03</math></b>  | <b>95,88</b> |
| 250                          | $16,7\pm 0,2$                      | 92,03        | $16,8\pm 0,1$                      | 95,24        |

Fonte: O autor (2024).

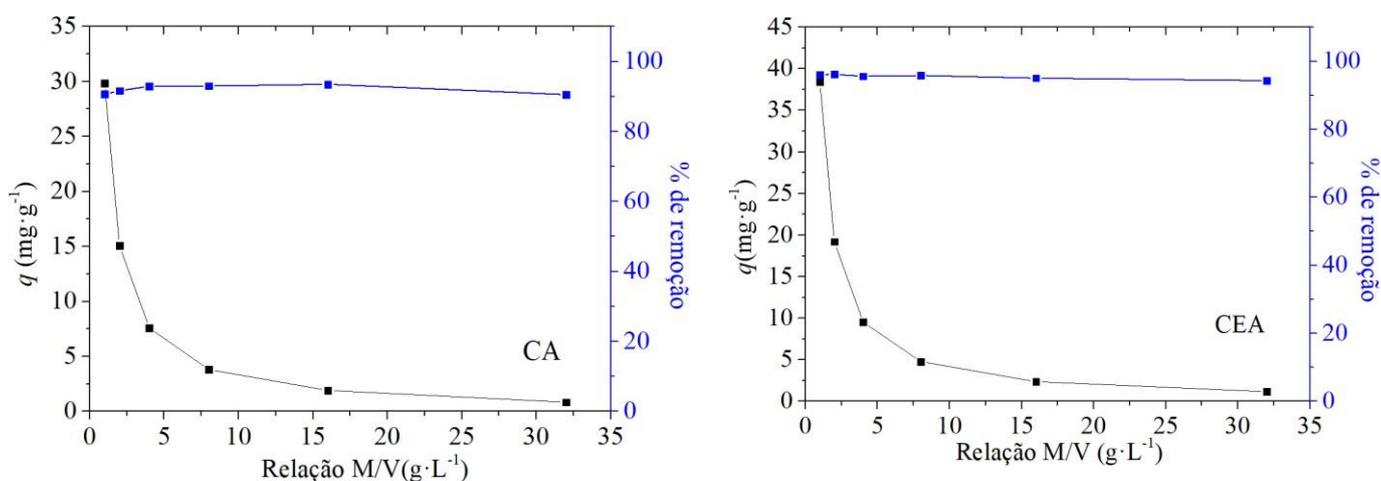
Com base nos resultados da Tabela 7 foi constatado que, na faixa da velocidade de agitação avaliada, ocorreu uma baixa influência nos valores obtidos da capacidade adsorptiva para ambos os materiais com uma diferença entre o maior e menor valor inferior de 5%.

Para o CEA, o valor de  $q$  ficou em torno de  $16,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , com uma diferença de apenas 1% entre o maior e o menor valor. Além disso, a velocidade de 200 rpm conduziu a uma maior eficiência de remoção para ambos os adsorventes. Com base nesses resultados, a velocidade de 200 rpm foi escolhida para os estudos posteriores.

#### 4.4.4 Influência da relação massa dos adsorventes e volume da solução no processo adsorptivo

É fundamental encontrar um equilíbrio entre a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção. Sendo assim, é necessário avaliar a relação massa dos adsorventes e o volume da solução (M/V) (Figura 7).

**Figura 7-** Avaliação de relação massa do adsorvente e volume da solução sobre a adsorção de Quinolina pelos CA e CEA. A) CA e B) CEA. Condições: pH=5, granulometria = < 0,09 mm; 200 rpm;  $29 \pm 2^\circ\text{C}$  e 3 h.



Fonte: O autor (2024).

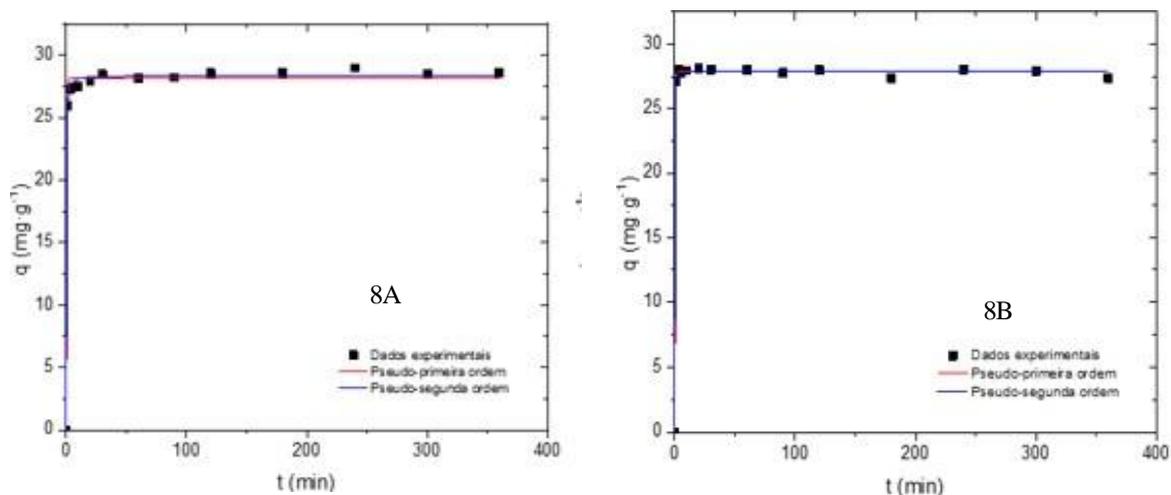
Como pode ser observado na Figura 7, para ambos os adsorventes avaliados a capacidade adsorptiva ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) diminui à medida que a relação M/V aumenta isso pode ser atribuído ao aumento do número dos sítios disponíveis não ocupados. Em relação à eficiência de remoção (%R), ambos os materiais adsorventes mostram eficiências elevadas em todas as relações M/V testadas, variando de aproximadamente 90,5% a 96,1%.

A relação M/V para ambos os adsorventes selecionada foi o ponto mais próximo a interseção das curvas para capacidade adsorptiva e eficiência de remoção (%R) que se dá em  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Sendo este valor utilizado nos estudos subsequentes.

#### 4.5 ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Através do estudo da evolução cinética é possível definir o tempo em que o sistema entra em equilíbrio. Os resultados do estudo cinético para a adsorção da Quinolina pelo CA e pelo CEA estão apresentados na Figura 8.

**Figura 8-** Evolução cinética para adsorção da Quinolina. A) CA e B) CEA. Condições: pH=5, granulometria = < 0,09 mm; 200 rpm e  $29 \pm 2^\circ\text{C}$



Fonte: O autor (2024).

Ao analisar a Figura 8 nota-se que os adsorventes demonstraram uma rápida evolução cinética nos primeiros minutos, atingindo o equilíbrio em 1 hora comportamento semelhante obtido por Ponteciano *et al.* (2017) e foi descrito no item 2.5. Este fenômeno está associado à presença inicial de um maior número de sítios disponíveis para adsorção no início do processo, os quais, com o decorrer do experimento, diminuem, favorecendo as forças repulsivas entre as moléculas do composto já adsorvidos conforme Jalayeri *et al.* (2019).

Os parâmetros obtidos por meio da regressão não linear para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (conforme descrito na Equação 2, Item 2.3) e pseudo-segunda ordem (conforme descrito na Equação 3, Item 2.3) estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8-** Parâmetros dos modelos cinéticos para os adsorventes CA e CEA

| Modelos                        | Parâmetros                                | CA         | CEA        |
|--------------------------------|---|------------|------------|
| Pseudo-primeira ordem<br>(PPO) | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )               | 2,52±0,24  | 3,63±0,34  |
|                                | $q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 28,17±0,15 | 27,86±0,06 |
|                                | $R^2$                                     | 0,995      | 0,999      |
|                                | $Sr^2$                                    | 0,277      | 0,058      |
| Pseudo-segunda ordem<br>(PSO)  | $K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )               | 0,33±0,04  | 1,56±0,71  |
|                                | $q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 28,38±0,10 | 27,89±0,08 |
|                                | $R^2$                                     | 0,998      | 0,998      |
|                                | $Sr^2$                                    | 0,112      | 0,069      |

Fonte: O autor (2024)

Os resultados obtidos para os modelos de cinética de adsorção avaliados utilizando CEA e CA, Tabela 8, como adsorventes revelam aspectos significativos sobre como esses materiais interagem com a Quinolina. No modelo PPO, para o CA possui uma constante cinética menor quando comparada ao CEA, indicando que para o CA o sistema leva mais tempo para atingir o equilíbrio. Comportamento semelhante foi observado o modelo PSO, como mostrado na Tabela 8 o qual está diretamente associada à taxa de transferência de massa entre as fases sólido e líquido conforme Tan *et al.* (2017).

Observa-se ainda na Tabela 8 que ambos os modelos representaram bem os dados experimentais uma vez que os valores de  $R^2$  foram superiores a 0,99 e do  $Sr^2$  inferiores a 0,3. Isso sugere que o processo de adsorção de Quinolina segue um comportamento caracterizado por forças de condução não lineares, ou seja, a adsorção acontece devido a interação adsorventes-adsorvato.

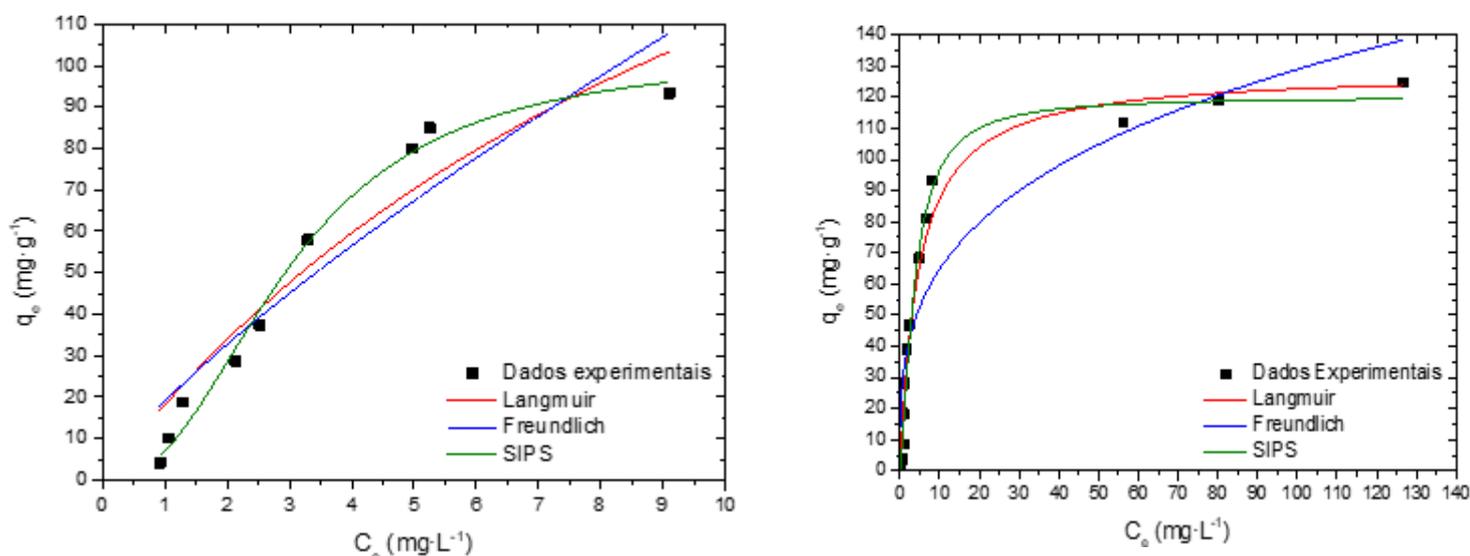
Os dados experimentais obtidos para os modelos de Boyd e Weber-Morris apresentaram um comportamento não linear para os adsorventes CA e CEA, o que dificultou a identificação da etapa controladora do processo de adsorção. A ausência de um padrão claro nas curvas de adsorção em relação a esses modelos indicou que a dinâmica do processo não se ajustou aos perfis esperados, tornando impossível determinar se a adsorção é controlada por difusão intrapartícula, ou difusão externa.

#### 4.6 EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO

O estudo do equilíbrio da adsorção desempenha um papel crucial ao descrever a interação entre os adsorventes CA e CEA com a Quinolina. Os parâmetros derivados dos modelos de isoterma podem auxiliar na compreensão da heterogeneidade da superfície dos adsorventes (Nascimento *et al.*, 2020).

Os dados experimentais e os ajustes aos modelos não lineares para as isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips estão na Figura 9.

**Figura 9-** Equilíbrio de adsorção de Quinolina do CA e CEA, com as curvas de ajuste dos modelos de equilíbrio adsortivos. Condições: pH=5; 60 minutos; 200 rpm,  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ .



Fonte: O autor (2024).

Como ilustrado na Figura 9A, a curva do modelo de Sips exibe uma isoterma característica de adsorção favorável e do tipo sigmoidal (S2) da classificação de Giles *et al.*(1960). Isso significa que, em condições de baixa concentração da Quinolina na fase líquida, a relação entre a massa retida e a massa do adsorvente é alta.

Na Figura 9B a curva se assemelha a da classe L (2L) ou seja, da classe Langmuir e do tipo 2 que indica uma interação forte entre o adsorvente-adsorvato e apresenta uma curva inicial com inclinação para baixo indicando comportamento favorável, conforme

classificação de Giles *et al.*(1960). Os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9-** Parâmetros dos modelos de equilíbrio para a adsorção da Quinolina pelo CA e pelo CEA.

| Modelos    | Parâmetros   | CA              | CEA             |
|------------|--|-----------------|-----------------|
| Langmuir   | $q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )                                      | $243,3 \pm 6,4$ | $128 \pm 6$     |
|            | $K_L$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )                                      | $0,08 \pm 0,01$ | $0,21 \pm 0,03$ |
|            | $Sr^2$   | 0,103           | 0,08            |
|            | $R^2$  | 0,909           | 0,956           |
|            | $n$  | $1,3 \pm 0,2$   | $3,34 \pm 0,53$ |
| Freundlich | $K_F$  | $19 \pm 4$      | $32 \pm 6$      |
|            | $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/nf}$ |                 |                 |
|            | $Sr^2$   | 0,147           | 0,361           |
|            | $R^2$  | 0,872           | 0,822           |
|            | $q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )                           | $102 \pm 6$     | $120 \pm 5$     |
| Sips       | $n$  | $1,02 \pm 0,05$ | $1,8 \pm 0,1$   |
|            | $K_S$ ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ )                                       | $0,07 \pm 0,01$ | $0,15 \pm 0,03$ |
|            | $Sr^2$   | 0,015           | 0,059           |
|            | $R^2$  | 0,986           | 0,970           |

Fonte: O autor (2024)

Como pode ser observado na Tabela 9, o modelo de Sips foi o que melhor representou os dados experimentais para ambos os adsorventes, com o maior valor de  $R^2$  e o menor  $Sr^2$ . Isso sugere que o processo de adsorção ocorre tanto em monocamada quanto em multicamada e que a superfície do material é heterogênea, com sítios ativos de diferentes níveis de energia. Além disso, os valores de  $n$  indicam que a adsorção é favorável pois estão entre 1 e 10.

Para fins de comparação, na Tabela 10 está apresentada uma síntese de artigos publicados e dos resultados obtidos neste trabalho para adsorção de Quinolina.

**Tabela 10** – Síntese de artigos da literatura e dos resultados deste trabalho para adsorção da Quinolina.

| Adsorvente   | $C_0$<br>( $\text{mgL}^{-1}$ ) | pH  | M/V<br>( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Modelo<br>cinético | $t_{equil}$<br>(h) | $q_{max}$<br>( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Modelo<br>Equilíbrio  | Fonte                                |
|--|--------------------------------|-----|---|--------------------|--------------------|--|-----------------------|--------------------------------------|
| Cinzas de<br>bagaço de<br>cana                             | 1000                           | 5,5 | 5                                       | PSO                | 8                  | 31   | Redlich e<br>Peterson | Rameshraj<br><i>et al.</i><br>(2012) |
| Hidrogel à<br>base de ágar<br>e óxido de<br>grafeno        | 45                             | 4   | 0,1                                     | -                  | 2                  | 25   | Freundlich            | Santos <i>et al.</i> (2024)          |
| Óxido de<br>grafeno e<br>magnetita                         | 45                             | 4   | 0,1                                     | -                  | 2                  | 53   | Freundlich            | Santos <i>et al.</i> (2024)          |
| Polímeros<br>com<br>superfícies<br>magnéticas              | 300                            | 7   | 0,05                                    | PSO                | 3                  | 136,8  | Sips                  | Cui <i>et al.</i><br>(2020)          |
| Carvão<br>ativado de<br>casca de<br>amendoim               | 100                            | 5   | 1                                       | PPO e<br>PSO       | 1                  | 102  | Sips                  | Este<br>trabalho                     |
| Carvão<br>ativado de<br>madeira de<br>poda de<br>eucalipdo | 250                            | 5   | 1                                       | PPO e<br>PSO       | 1                  | 120  | Sips                  | Este<br>trabalho                     |

Fonte: O autor (2024).

Conforme pode ser observado na Tabela 10, o tempo em que o sistema entrou em equilíbrio para os trabalhos encontrados na literatura foram maiores que neste trabalho. A capacidade adsotiva máxima ( $q_{max}$ ) do CA e do CEA foram inferiores que a encontrada por Cui *et al.* (2020) no entanto, os autores utilizaram uma concentração inicial maior que neste trabalho, utilizaram um adsorvente a base de polímeros e o tempo de equilíbrio foi 3 vezes maior. Além disso, os adsorventes preparados a partir de biomassa residual obtiveram  $q_{max}$  superiores aos obtidos no trabalho de Santos *et al.* (2024) que utilizaram hidrogel à base de ágar e óxido de grafeno. Desta forma, fica evidenciado o potencial dos adsorventes produzidos neste trabalho.

#### 4.7 AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para avaliar a possibilidade de regeneração e reutilização dos adsorventes, foi realizado um procedimento de dessorção utilizando diversos eluentes conforme apresentado na Tabela 11 que mostra os percentuais de remoção da Quinolina durante os processos de adsorção e dessorção para o CA e para o CEA.

**Tabela 11-** Percentual de adsorção e dessorção da Quinolina pelo CA e CEA. Condições da adsorção:  $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5$ ;  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 200 rpm;  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ; 1 h e na dessorção volume do eluente = 12,5 mL.

| CA   |          |      |          |
|--|----------|------|----------|
| Eluentes                                       | 1° Ciclo |      | 2° Ciclo |
|  | %R       | %E   | %R       |
| HCl (0,01 mol·L <sup>-1</sup> )                | 96,1     | 39,5 | 89,6     |
| HCl (0,05 mol·L <sup>-1</sup> )                | 95,9     | 51,9 | 74,5     |
| NH <sub>4</sub> OH (0,01 mol·L <sup>-1</sup> ) | 96,3     | 10,7 | 78,5     |
| NH <sub>4</sub> OH (0,05 mol·L <sup>-1</sup> ) | 96,0     | 12,6 | 78,5     |
| NH <sub>4</sub> Cl (0,01 mol·L <sup>-1</sup> ) | 96,6     | 5,0  | 75,9     |
| NH <sub>4</sub> Cl (0,05 mol·L <sup>-1</sup> ) | 95,7     | 2,2  | 71,2     |
| H <sub>2</sub> O                               | 95,1     | 2,5  | 72,5     |
| CEA  |          |      |          |
| Eluentes                                       | 1° Ciclo |      | 2° Ciclo |
|  | %R       | %E   | %R       |
| HCl (0,01 mol·L <sup>-1</sup> )                | 96,5     | 27,0 | 91,6     |
| HCl (0,05 mol·L <sup>-1</sup> )                | 96,0     | 50,3 | 93,6     |
| NH <sub>4</sub> OH (0,01 mol·L <sup>-1</sup> ) | 96,3     | 17,8 | 78,2     |
| NH <sub>4</sub> OH (0,05 mol·L <sup>-1</sup> ) | 96,6     | 23,4 | 75,1     |
| NH <sub>4</sub> Cl (0,01 mol·L <sup>-1</sup> ) | 95,9     | 6,9  | 82,4     |
| NH <sub>4</sub> Cl (0,05 mol·L <sup>-1</sup> ) | 96,2     | 1,9  | 88,8     |
| H <sub>2</sub> O                               | 94,3     | 2,9  | 77,3     |

Fonte: O autor (2024)

Conforme observado na Tabela 11 o ácido clorídrico, nas concentrações de 0,01 e 0,05 mol·L<sup>-1</sup>, demonstrou um bom desempenho na dessorção, embora a eficiência tenha uma redução de 5% no segundo ciclo de adsorção. Esse comportamento pode ser

atribuído à possibilidade de competição do íon  $H^+$  pelos sítios do adsorvente o que ficou mais evidente para a maior concentração do HCl. Uma outra possibilidade é a alteração na estrutura do adsorvente devido à presença do ácido conforme Yang *et al.* (2021).

Pode ser observado na Tabela 10, que o %R no segundo ciclo foi superior a 70% para todos os eluentes utilizados, mesmo para aqueles que removeram menos de 5% da Quinolina. Este comportamento pode estar associado a adsorção multicamada ou a quantidade de adsorvente utilizado. Seria necessário realizar novos ciclos de adsorção e dessorção para avaliar este comportamento em estudos futuros.

## 5 CONCLUSÃO

Os nove materiais produzidos apresentaram potencial para a adsorção da Quinolina, no entanto os que forneceram maior capacidade adsorptiva e um maior percentual de remoção foram os adsorventes preparados a partir casca de amendoim e madeira de poda de eucalipto ativados quimicamente com ácido fosfórico. Quando comparado com seus precursores os carvões possuem maior volume dos poros e área superficial e diâmetro dos poros. Exceto para o CEA que apresentou um diâmetro de poro menor que seu precursor. Foi identificada a presença de grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas e carbonilas nos dois materiais, o que pode ter favorecido o processo adsorptivo da Quinolina.

Além disso, observou-se que o aumento da granulometria não resultou em aumento da capacidade adsorptiva e no percentual de remoção para ambos os materiais. À medida que a relação entre a massa do adsorvente e o volume da solução foi crescendo, o percentual de remoção da Quinolina aumentou devido à maior disponibilidade de sítios ativos. No entanto, isso também levou a uma diminuição da capacidade adsorptiva devido ser inversamente proporcional a massa do adsorvente. O aumento da velocidade de agitação ou do pH inicial da solução não promoveu melhora significativa nos resultados.

Ao avaliar a evolução cinética foi observado uma cinética rápida nos primeiros minutos e que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem representaram os dados experimentais, desta forma o processo de remoção da Quinolina pelo CA e CEA apresenta um comportamento de forças impulsoras não linear. Com relação aos modelos de Weber-Morris e Boyd, foi observado que os dados experimentais para os dois adsorventes apresentaram um comportamento não linear, sendo assim, não foi possível determinar a etapa controladora do processo adsorptivo.

No estudo de equilíbrio de adsorção foi constatado que o modelo de Sips teve melhor ajuste aos dados experimentais. Isto sugere que a superfície do adsorvente é heterogênea e o processo adsorptivo é favorável, já que  $n$  está entre 1 e 10 e ocorre tanto em mono quanto em multicamadas.

Ao analisar a regeneração dos adsorventes, constatou-se que o uso de HCl ( $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) como eluente foi o método mais eficaz. No entanto, no segundo ciclo de adsorção todos os materiais removeram mais de 70% da Quinolina da solução, indicando a necessidade de uma melhor avaliação em estudos futuros.

Diante do exposto, pode-se afirmar que os carvões ativados da casca de amendoim e madeira de poda de eucalipto demonstrou um bom potencial técnico para a remoção de Quinolina em meio aquoso. Sugerindo assim, uma aplicação promissora dos adsorventes preparados a partir de resíduos no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. Esse processo também permite a reintegração do resíduo na cadeia produtiva.

## REFERÊNCIAS

- Abdulhussein, Z. A., Al-sharify, Z. T., Alzurairji, M., Onyeaka, H. Environmental impact of fouling for crude oil flow in preheat pipes according to oil blends. **Heliyon**, v. 9.n. 11, 2023.
- Ahmad, T.; Danish, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330-348, 2018.
- Al-Ghouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 122383, 2020.
- Albatrni, H., Qiblawey, H., Al-Marri, M. J. Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. **Journal of Water Process Engineering**, v.45, p.102527,2022.
- Almeida N. P.; Santos K. G. Chemical Engineering Laboratory teaching using Project-based learning approach: gas adsorption using banana peel. **Research, Society and Development**, n.3, p.184932716, 2020.
- ANP. Ministério de minas e energia (2020). Especial ANP 20 anos. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/acesso-a-informacao/institucional/especial-anp-20-anos>, acesso em: dez, 2023.
- Arjona, J. D. C.; Ulsen, C.; Valenzuela Díaz, F. R.; Demarquette, N. R. Influence of smectite clays' pores volume on isoniazid adsorption and release. **Applied Clay Science**, v. 252, p. 10, 2024.
- Atkins, P.W. **Physical chemistry**. 5.ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. p.1072
- Bacelo, H.; Santos, S. C.; Ribeiro, A.; Boaventura, R. A.; Botelho, C. M. Antimony removal from water by pine bark tannin resin: batch and fixed-bed adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 302, 114100, 2022.
- Bassani, I. D., Zanin, V., Leonardi, A., Pagnussatt, F. A., Santos, C. E. I. D. Estrutura regulatória para a aflatoxina no amendoim brasileiro. **Revista de Política Agrícola**, v.32, p. 90, 2023.
- Bayat, M.; Alighardashi, A.; Sadeghasadi, A. Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon. **Environmental Technology e Innovation**. v. 12. p. 148-159, 2018.
- Ben-Ali, S.; Jaouali, I.; Souissi-Najar, S.; Ouederni, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809-3821, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União. Brasília, 13 de maio de 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso 19 jan.2023.

Cavalcanti, J. E. W. de A. Manual de tratamento de Efluentes Industriais, 3ª Ed. São Paulo: **Engenho Editora Técnica Ltda**, 2016.

Corrêa, T. Avaliação econômica da implantação de uma refinaria de petróleo de pequeno porte no Brasil com a teoria de opções reais. Dissertação de Mestrado. **Programa de pós-graduação em finanças**. Rio de Janeiro, RJ: FGV, 2022.

Cui, Y.; Kang, W.; Qin, L.; MA, J.; Lui, X.; Yang, Y. Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective adsorption of quinoline from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 2020.

da Silva Santos, M. B.; do Nascimento, B. F.; Ghislandi, M. G.; de Araujo, C. M. B.; da Motta Sobrinho, M. A. Production and characterization of graphene-based nanocomposites of different natures and their applications in aqueous quinoline adsorption: a comparative study. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, 100605, 2024.

Dan, Y.; Xu, L.; Qiang, Z.; Dong, H.; Shi, H. Preparation of green biosorbent using rice hull to preconcentrate, remove and recover heavy metal and other metal elements from water. **Chemosphere**, v. 262, 127940, 2021.

DC Fine Chemicals. Quinolina. Disponível em: <https://www.dcfinechemicals.com/es/productos/farma/Quinolina-detail/>. Acesso em: 23 jun. 2024.

Din, M. I.; Mujahid, A.; Bock, U.; Khalid, R.; Hussain, Z. A kinetic and thermodynamic investigation for adsorption of cadmium (II) ions on the microwave modified sugar cane bagasse. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, p. 100194, 2024.

Feng, X., MA, X., LI, N., Shang, C., Yang, X., Chen, X. D. (2015). Adsorption of quinoline from liquid hydrocarbons on graphite oxide and activated carbons. **RSC Advances**, v.5, p.74684–74691, 2015.

Ferreira, M. Adsorção de compostos nitrogenados utilizando carvão ativado. Programa de **Pós-Graduação em Engenharia Química**. Dissertação de Mestrado. Goiânia, GO: IFG, 2017.

Gayathri, R.; Gopinath, K.P.; Kumar S. P. Adsorptive separation of toxic metals from aquatic environment using agro waste biochar: Application in electroplating industrial wastewater. **Chemosphere**, v. 262, p. 128031, 2021.

González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of synthesis methods, characterization techniques and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classifications of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973–3993, 1960.

Hasan, M. M.; Shenashen, M. A.; Hasan, M. N.; Znad, H.; Salman, M. S.; Awual, M. R. Natural biodegradable polymeric bioadsorbents for efficient cationic dye encapsulation from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, p. 114587, 2021.

He G.; Geng. C.; Zhai. J.; Zhao. Y.; Wang. Q.; Jiang. S.; Zhu. Y.; Wang. L. Impact of food consumption patterns change on agricultural water requirements: An urban-rural comparison in China. **Agricultural WaterManagement**. v. 243, 2021

Ho, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006.

Hui L, Yan W, Juan W, Zhongming L. A review: Recent advances in oily wastewater treatment. **Recent Innov Chemical Engineering**.; v.7, n 1, p. 17-24, 2015.

Ibrahim M, Shafy H, Mansour M.. Petroleum wastewater: Environmental protection, treatment, and safe reuse: An overview. **Journal of Environmental Management** , v. 351 p 119827 ,2024.

Ilyas, M., Liao, Y., Xu, J., Wu, S., Liao, W., & Zhao, X.. Removal of anthracene from vehicle-wash wastewater through adsorption using eucalyptus wood waste-derived biochar. **Desalination and Water Treatment**, p.100115,2024.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), **DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre validade de métodos analíticos**. Rev. 06, 2020. 31p.

Ioannis A., Muthanna J. A, Esam H. Hummadi, Eucalyptus-based materials as adsorbents for heavy metals and dyes removal from (waste)waters, **Journal of Molecular Liquids**, Volume 356, 2022.

Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

Lu, Y.; Zheng, L.; Long, L.; Jiang, X.; Yan, J. Mechanism study of Cu (II) adsorption from acidic wastewater by ultrasonic-modified municipal solid waste incineration fly ash. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 157-165, 2024.

Loganathan, P.; Shim, W. G.; Sountharajah, D. P.; Kalaruban, M.; Nur, T.; Vigneswaran, S. Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 16664-16675, 2018.

Jalayeri, H.; Pepe, F. Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu(II) removal from aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 168, p. 64-71, 2019.

Jiao, Z., Zhang, X., Gong, H., He, D., Yin, H., Liu, Y., Gao, X. CuO-doped Ce for catalytic wet peroxide oxidation degradation of quinoline wastewater under wide pH conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.105, p.49-57, 2022.

Jiménez, S.; Micó, M.; Arnaldos, M.; Medina, F.; Contreras, S. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, n. 192, p. 186–208, 2018

Kamaraj, R; Davidson, D; Sozhan, G; Vasudevan, S. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water by in situ generated metal hydroxides using sacrificial anodes. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 45, n. 6, p. 2943-2949, 2014.

Kang, W., kang, Y., Yang, Y., Zhao, Z., Wang, X., Liu, X. An acid induction strategy to construct an ultralight and durable amino-functionalized graphene oxide aerogel for enhanced quinoline pollutants extraction from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, p. 128686, 2021.

Kerkhoff, C. M.; Martinello, K. B.; Franco, D. S. P.; Netto, M. S.; Georgin, J.; Foletto, E. L.; Picilli, D. G. A.; Silva, L. F. O.; Dotto, G. L. Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarp. **Journal of Molecular Liquids**. v. 339, 2021.

Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40(9), p. 1361–1403, 1918.

Lee, S. M.; Kim, J. G.; Jeong, W. G.; Alessi, D. S.; Baek, K. Adsorption of antibiotics onto low-grade charcoal in the presence of organic matter: batch and column tests. **Chemosphere**, v. 346, p. 140564, 2024.

Levenspiel, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2010.

Li B.; Yang, L.; Wang, C.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Li, Y.; Xiao, R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332–340, 2017.

Liu, L.; Huang, Y.; Meng, Y.; Cao, J.; Huajun, H.; Su, Y.; Dong, L; Tao, S.; Ruan, R. Investigating the adsorption behavior and quantitative contribution of Pb<sup>2+</sup> adsorption mechanisms on biochars by different feedstocks from a fluidized bed pyrolysis system Lingqin. **Environmental Research**. v.187, p. 109609, 2020.

Luo, Z., Peng, X., Liang, W., Zhou, D., Dang, C., & Cai, W. Enhanced adsorption of roxarsone on iron–nitrogen co-doped biochar from peanut shell: Synthesis, performance and mechanism. **Bioresource Technology**, v.388, p.129762, 2024.

Madureira, L. B. Adsorção Calorimétrica de Quinolina em Sílica-Alumina a partir de Soluções com n-Hexadecano: Estudo da Cinética e da Isoterma. **Programa de Pós-**

**graduação em Engenharia Química.** Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ:UERJ, 2014.

Mohan, D., Sarswat, A., & Ok, Y. S. Activated carbon for the removal of organic and inorganic pollutants: A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, p.106678,2022.

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. Fortaleza: Imprensa Universitária.** 309 p., 2020.

Nascimento, I. G., Lima, E. S. A., Pinheiro, E., De Campos, D. V. B. A utilização de resíduos orgânicos como tecnologia sustentável na sorção de metais pesados em águas residuárias. **e-Publicar.** v. 1, cap. 15, p. 200-216, 2022.

Negi, H.; Verma, P.; Singh, R. K. A comprehensive review on the applications of functionalized chitosan in petroleum industry. **Carbohydrate Polymers**, v 266, p.118125, 2021.

Oliveira, S. L.; Da Silva, Y. P.; Dos Santos, G. H. F.; De Menezes, V. M. Avaliação de modelos de equilíbrio de adsorção utilizando um polímero para remoção de poluentes da água. **Jornada de iniciação científica e tecnológica**, n. 1, v.12. 2022.

Patel,A, S. Patel, M. Mehta, Y. Patel, R. Patel, D. Shah, D. Patel, U. Shah, M. Patel, S. Patel, N. Solanki, T. Bambharoliya, S. Patel, A. Nagani, H. Patel, J. Vaghasiya, H. Shah, B. Prajapati, M. Rathod, B. Bhimani, R. Patel, V. Bhavsar, B. Rakholiya, M. Patel, P. Patel. A review on synthetic investigation for quinoline-recent green approaches. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v.15 n.2 p. 337-372, 2022.

Petrobras. (2015). **Refino.** Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>, Acesso em: dez, 2022.

Pessôa, N. T.; Sales, D. C. S.; Do Nascimento, G. E.; Dos Santos, J. H. L.; dos Santos Silva, M. N.; Napoleão, D. C.; Duarte, M. M. B. Effective adsorption of cadmium and nickel ions in mono and bicomponent systems using eco-friendly adsorbents prepared from peanut shells. **Environmental Research**, v. 247, p. 118220, 2024

Potenciano, N.; Ferreira, M.; Alonso, C.; Ostroski, I. Estudo Cinético da Adsorção de Quinolina em Carvão Ativado de Casca de Dendê Funcionalizado Quimicamente. **Revista Processos Químicos**, 11(22), p. 77-81. 2017.

Proniewicz, E. Lombardi, J. R. Influence of excitation wavelength, solution pH, incubation time, absolute configuration (S and R) and constitutional isomerism (ortho-, meta-and para-) on the adsorption on the surface of Ag nanoparticles of N-benzylamino (boronphenyl) methylphosphonic acid analogues. **Applied Surface Science**, v. 563, p.150341,2021.

Rameshraj, D., Srivastava, V. C., Kushwaha, J. P., Mall, I. D. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 343-351, 2012.

Rameshraj, D. Srivastava V.C. Kushwaha, J.P. Mall, I.D. Competitive adsorption isotherm modelling of heterocyclic nitrogenous compounds, pyridine and quinoline, onto granular activated carbon and bagasse fly ash. **Chemical Papers**. 72(3):617-628, 2018.

Ruthven, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons. Ltda, New York, 453 p., 1984.

Saini, K.; Maged, A.; Sahoo, A.; Bhaskar, T.; Pant, K. K.; Bhatnagar, A. A novel lignin-steel sludge composite for dyes adsorption from water: Surface functionalities and structural alteration mechanisms. **Journal of Water Process Engineering**, v. 64, p. 105600, 2024.

Sajid, M.; Bari, S.; Rehman, M. S. U.; Ashfaq, M.; Guoling, Y.; Mustafa, G. Adsorption characteristics of paracetamol removal onto activated carbon prepared from Cannabis sativum Hemp. **Alexandria Engineering Journal**., v.61, p.7203-7212,2022

Santana, J. Dos Santos, B.; De Oliveira, B. Utilização da casca de banana como biossorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica. **INOVAE-Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation** (ISSN 2357-7797), v. 8, n. 1, p. 143-157, 2020.

Santos, M. B.S; Nascimento, B. F.; Ghislandi, M. G.; de Araujo, C. M. B.; da Motta Sobrinho, M. A. Production and characterization of graphene-based nanocomposites of different natures and their applications in aqueous quinoline adsorption: a comparative study. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, 100605, 2024.

Santos, Vitor Hugo. **Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando remoção de íons Cd (II) e Pb (II) em sistema de mistura binária**. 2021. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

Sharma, A., Kumar, A. A., Mohanty, B., & Sawarkar, A. N. Critical insights into pyrolysis and co-pyrolysis of poplar and eucalyptus wood sawdust: physico-chemical characterization, kinetic triplets, reaction mechanism, and thermodynamic analysis. **Renewable Energy**, v.210, p. 321-334,2023.

Silva, T.; Barbosa, C.; Gama, B; Nascimento, G.; Duarte, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir da casca de amendoim. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

Singh, R., Dutta, R. K., Naik, D. V., Ray, A., Kanaujia, P. K. High surface area Eucalyptus wood biochar for the removal of phenol from petroleum refinery wastewater. **Environmental Challenges**, v.5, p.100353,2021.

Sinha, P.; Mukherji, S. Efficient treatment of secondary treated refinery wastewater using sand biofiltration: removal of hazardous organic pollutants. **Water Research**, v. 121874, 2024.

Song, Dae-Yeon; Lee, Jae-Won. Valorization of biochar and lignin derived from the NaOH pretreatment of lignocellulosic biomass for applications as an adsorbent and antioxidant. **Biomass and Bioenergy**, v. 182, p. 107103, 2024.

Tan, K. L.; Hameed, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

Tien, C. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis and Applications**. 1st Edition, Elsevier, 206 p., 2017.

Varjani, S.; Joshi, R.; Srivastava, V. K.; Ngo, H. H.; Guo, W. Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, v.27, n 22, p. 27172–27180, 2020.

Vieira, G. E. G.; Nunes, A. P.; Texeira, L. F.; Colen, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105-212, 2014.

Vilvanathan, S; Shanthakumar. Adsorption of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> using biochar from *Tectona grandis*: kinetic, equilibrium and desorption studies. **Environmental Technology**, v. 39, n. 4, p. 464-478, 2018.

Vu, X. M.; Le, T. M. H.; Bui, V. C.; Nguyen, T. D.; Hrynshpan, D. D.; Le, V. T.; Pham, T. L. A promising composite adsorbent of activated carbon and natural alginate for Cu (II) ion removal from aqueous solutions. **Carbon Letters**, v. 34, n. 2, p. 769-782, 2024.

Wang, X., Chen, A., Chen, B., Wang, L. Adsorption of phenol and bisphenol A on river sediments: Effects of particle size, humic acid, pH and temperature. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.204, p.111093,2020.

Wang X.; Huang X.; Zuo C.; Hu H. Kinetics of quinoline degradation by O<sub>3</sub>/UV in aqueous phase. **Chemosphere**. v.55, n.5, p.733-741, 2004.

Weber, W. J.; Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, p. 31- 59, 1963.

Whale, G. F.; Hjort, M.; Di Paolo, C.; Redman, A. D.; Postma, J. F.; Legradi, J.; Leonards, P. E. G. Assessment of oil refinery wastewater and effluent integrating bioassays, mechanistic modelling and bioavailability evaluation. **Chemosphere**, v. 287, p. 132146, 2022.

Yang, X., Zhang, Y., & Wang, L. Effectiveness of different eluents on the regeneration of activated carbon for wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v.28, p.20355-20367, 2021.

Yao, J.; Zhang, S.; Yan, Z. C.; Li, D. S.; Wang, Y.; An, W.; Yang, H. Y. Effect of protonation and deprotonation on oxygen-containing groups functionalized graphene for boron adsorption removal. **Desalination**, v. 583, p. 117692, 2024.

Zhang, Y., Wang, X. Geographical spatial distribution and productivity dynamic change of eucalyptus plantations in China. **Scientific reports**, 11(1), 19764, 2021.

Zhang, Y.T.; Wang, Y.K.; Lu, Q.Y.; Zhang, C.Y.; Yan, N.; Zhang, Y.M.; Rittmann, B.E. The role of ultrasound-treated sludge for accelerating quinoline mono-oxygenation, J. **Environment Manage** v.233, p. 561–566, 2019.

Zhu, Z., Wu, X., Wang, C., Meng, Z., Sun, C., & Wang, Z. Effect of carbon black particle size in chitin sponges on microplastics adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 322, p. 124321, 2023.