

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Departamento de Química Geral e Inorgânica

**MATHEUS CHAVES MOREIRA DA SILVA**

**REMOÇÃO DE BISFENOL-A UTILIZANDO *HYDROCHAR* ATIVADO  
POR  $H_3PO_4$ : PREPARO, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÃO E  
DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA**

Salvador

2024

MATHEUS CHAVES MOREIRA DA SILVA

**REMOÇÃO DE BISFENOL-A UTILIZANDO *HYDROCHAR* ATIVADO  
POR  $H_3PO_4$ : PREPARO, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÃO E  
DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Orgânica como requisito necessário à obtenção do título de Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal da Bahia.

Orientador: Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior

Salvador

2024



## TERMO DE APROVAÇÃO

### MATHEUS CHAVES MOREIRA DA SILVA

**"Remoção de bisfenol-A por hydrochar ativado por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: Descrição termodinâmica por comparação, modificação e cooperação de modelos"**

Defesa de Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior

Doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



**RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR**  
Data: 10/09/2024 22:19:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Luiza Amim Mercante

Doutorado em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



**LUIZA AMIM MERCANTE**  
Data: 03/09/2024 07:20:15-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva

Doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFBA)

Documento assinado digitalmente



**ALLISON GONCALVES SILVA**  
Data: 10/09/2024 11:34:47-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Salvador, 02 de setembro de 2024.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de  
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S586 Silva, Matheus Chaves Moreira da

Remoção de bisfenol-a utilizando hydrochar ativado por  $H_3PO_4$ : preparo, caracterização, aplicação e descrição termodinâmica/ Matheus Chaves Moreira da Sila. – Salvador, 2024.

139 f.

Orientador: Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Química, 2024.

1. Química. 2. Adsorção. 3. Biomassa. 4. Termodinâmica.  
I. Fiuza Junior, Raildo Alves. II. Universidade Federal da  
Bahia. III. Título.

CDU: 544.723.2

Dedico às minhas mainha Deiseluce Chaves Moreira (*in memoriam*) e vózinha Magnolia Chaves Moreira (*in memoriam*).

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, a Profa. Dra. Vanessa Hatje, coordenadora do Projeto Serviços ecossistêmicos e impactos ambientais na Baía de Todos os Santos (SEImA-BTS), pela oportunidade com a inclusão no projeto e ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo: 441264/2017-4) — Brasil, pelo financiamento parcial deste estudo. Assim como ao MCTI/FINEP, projeto Materiais Avançados e Minerais Estratégicos 2020, aprovado sob o número de Ref. 0057/21.

Agradeço aos integrantes do grupo de pesquisa LABCAT, pelos laços criados, pelo acolhimento e por proporcionar bons momentos tanto para meu desenvolvimento científico, como pessoal. Em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza-Jr pelos conhecimentos compartilhados, confiança e parceria. Aos demais professores do grupo, Prof. Dr. Artur J. S. Mascarenhas, Profa. Dra. Fernanda Teixeira Cruz e Prof. Dr. Mauricio Brandão dos Santos, pelo apoio sempre que necessário. A José Luiz Cordeiro, Vítor Serra, Fabiana Castro, Mirtes Fernanda, Tamille Souza, Gabrielle Silva, Fernanda Bispo e Vanessa Silva por todo o apoio dentro e fora da pesquisa.

Agradeço aos amigos que reciprocamente acompanham e torcem por mim; Romilson Gomes, Pedro Augusto, Victor Nascimento, Igor Sande, Hannah Vieira, Bruno Sampaio, Saulo Gabriel, Adriano Henrique, João Pedro Abbude, Keliane Souza, Lucas Fialho, Beatriz Almeida, Adriano Fiscina, Camila Oliveira, Elicleide (Keu) Moreira, Camila Souza, Isaac Silva, Carolina Sena e Patrick Pimenta.

Agradeço à minha família materna Dárcio Moreira da Silva, Ingrid Paula, Denise Chaves, Dione Chaves, Wilson Passos, Márcio Chaves, Marcelo Chaves, Patrícia Freitas, Marcelo Filho e Maria Freitas. Igualmente agradeço a minha família paterna Aroldo Reovaldo, Luciana Reboredo, Neide Teixeira, André Teixeira, Paula Gargur, Hannah Gargur, Thiago Teixeira, Ana Clara Carvalho, Nicolas Reboredo e Benicio Reboredo, O carinho e suporte de vocês foi essencial para que eu pudesse alcançar meus objetivos e o amor que sinto por vocês é incondicional.

Devo realizar um agradecimento mais do que especial à Rhaissa Ribeiro Barbosa, pois seu apoio, seu carinho e seu amor foram incondicionais para que eu pudesse e continue podendo atravessar os piores momentos da minha vida. Sem seu apoio esse momento seria extremamente mais difícil e jamais teria terminado de escrever essa dissertação ou realizar

qualquer coisa, por essa e outras razões me sinto confortável em declarar aqui todo meu amor e gratidão por ti. Te amo!!!!

Por fim, os mais especiais de todos os agradecimentos dedico aos maiores amores da minha vida. Elas que sempre me incentivaram não só nos estudos como em qualquer atividade que eu me achesse a participar. Sempre garantiram o melhor para mim, em todos os sentidos, cuja presença significava muito mais do que conforto, uma forma de amor tão pura que é difícil descrever em palavras. Elas que dão verdadeiro significado para minha vida, pois à penso como extensão da delas. Minhas mães, minhas rainhas, minha vózinha Magnólia Chaves Moreira (*in memoriam*) e minha mainha Deiseluce Chaves Moreira (*in memoriam*), que infelizmente não poderão ler mais uma declaração que escrevo para elas, mas que são a essência da minha motivação por continuar, o que faz com que toda conquista que eu possa vir a ter sejam delas também. Vocês foram tudo para mim, então tudo que vem de mim é por vocês!

SILVA, Matheus C. M. Remoção de bisfenol-A utilizando *hydrochar* ativado por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: preparo, caracterização, aplicação e descrição termodinâmica. 138f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

## RESUMO

Neste trabalho, a carbonização hidrotérmica de serrapilheira (camada superficial do solo composta por resíduos orgânicos) de áreas de manguezal em sítios urbanos foi usada para produzir *hydrochars*, para serem aplicados na remoção de bisfenol-A (BPA) em água. O BPA é componente de materiais plásticos e classifica-se como contaminante emergente: grupo heterogêneo de substâncias, de uso crescente pela sociedade. Os quais apesar de causarem efeitos adversos na saúde humana e no ecossistema em que estão inseridos, ainda são pouco monitorados e não são completamente removidos pelos métodos de tratamento convencionais de água e esgoto. Métodos adsortivos podem ser usados para sua remoção, como o uso de bioadsorventes, que podem ser produzidos a partir de resíduos de biomassa abundantes, baratos e de ocorrência natural. A biomassa foi caracterizada por métodos padrão da ASTM, análise termogravimétrica e espectrometria de raios X com dispersão de energia. A carbonização se deu inicialmente por uma pirólise hidrotérmica, sem e com impregnação de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Posteriormente, foi devidamente carbonizada em pirólise seca em atmosfera inerte. Os *hydrochars* produzidos tiveram sua textura, morfologias e grupos funcionais superficiais analisados por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, Microscopia Eletrônica de Varredura e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) respectivamente. Os testes de adsorção foram realizados em agitador termostatizado e as soluções foram analisadas por espectroscopia de absorção na região UV/Visível. Os *hydrochars* obtiveram áreas específicas e volume de poro de até 969 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0.5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. A capacidade adsortiva para formar monocamada de BPA foi de 154,36 mg g<sup>-1</sup> a 27°C, passando para 178,37 mg g<sup>-1</sup> a 45°C. A cinética e termodinâmica demonstram que a utilização de modelos em cooperação favorece a obtenção de resultados confiáveis e contribui para o detalhamento do mecanismo. Os mesmos estudos, com auxílio de FTIR, demonstram que a adsorção ocorre através da formação das ligações de hidrogênio, em provável sinergia com interações hidrofóbicas.

**Palavras-chave:** Hydrochar ativado. Bisfenol-A. Serrapilheira. Adsorção. Termodinâmica.

SILVA, Matheus C. M. Bisphenol-A removal using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated *hydrochar*: preparation, characterization, application and thermodynamic description. 138p. Dissertation (Masters in Inorganic Chemistry) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

## ABSTRACT

In this study, the hydrothermal carbonization of mangrove's plant litter (surface layer of soil composed of organic waste) from urban sites was used to produce *hydrochars*, to be applied in the removal of bisphenol-A (BPA) from water. BPA is a component of plastic materials and is classified as an emerging contaminant: a heterogeneous group of substances, of increasing use by society. Which, despite causing adverse effects on human health and the ecosystem in which they are inserted, are still poorly monitored and are not completely removed by conventional water and sewage treatment methods. Adsorptive methods can be used for its removal, such as the use of bioadsorbents, which can be produced from abundant, cheap and naturally occurring biomass residues. The biomass was characterized by standard methods of the American Society for Testing and Materials, thermogravimetric analysis and energy-dispersive X-ray spectrometry. Initially, biomass carbonization took place through hydrothermal pyrolysis, with and without H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impregnation, in three proportions. Subsequently, it was properly carbonized in dry pyrolysis in an inert atmosphere. The *hydrochars* produced had their texture, morphologies and surface functional groups analyzed by N<sub>2</sub> adsorption-desorption, Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared (FTIR) respectively. Adsorption tests were carried out on a thermostated shaker and the solutions were analyzed by absorption spectroscopy in the UV/Visible region. The *hydrochars* obtained specific areas and pore volumes of up to 969 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 0.5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. The adsorptive capacity to form a BPA monolayer was 154.36 mg g<sup>-1</sup> at 27°C, increasing to 178.37 mg g<sup>-1</sup> at 45°C. The kinetics and thermodynamics demonstrate that the use of models cooperatively favors the obtaining of reliable results and contributes to the detailing of the mechanism. The same studies, with the aid of FTIR, demonstrate that adsorption occurs through the formation of hydrogen bonds, in probable synergy with hydrophobic interactions.

**Keywords:** Activated hydrochar. Bisphenol-A. Plant litter. Adsorption. Thermodynamics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exposição humana ao BPA e seus efeitos a nível molecular.....	26
Figura 2. Nível de exposição nominal humana ao BPA e seus análogos entre 16 países/regiões.....	27
Figura 3. Ingestão humana diária média mundial de BPA e seus análogos por país/região.....	27
Figura 4. Box blot das concentrações de contaminantes emergentes em amostras de águas residuais brutas e tratadas coletadas no Estado de São Paulo-Brasil.....	28
Figura 5. Os possíveis mecanismos de adsorção.....	29
Figura 6. Serapilheira em bosque monoespecífico de <i>Rhizophora mangle</i> . Foto: Yara Schaeffer-Novelli.....	31
Figura 7. Mecanismo de formação de ésteres fosfato por fosforilação da celulose.....	33
Figura 8. Etapas do processo de transferência de massa.....	36
Figura 9. Significados físicos dos modelos PFO e PSO.....	38
Figura 10. Os possíveis mecanismos de adsorção.....	39
Figura 11. Mecanismo de adsorção revelado pelo Modelo de Isoterma de Langmuir.....	41
Figura 12. Mecanismo de adsorção revelado pelo modelo linear.....	42
Figura 13. A teoria potencial de Polanyi - Superfícies equipotenciais e preenchimento de volume de poros.....	45
Figura 14. Galhos (a) e folhas (b) da serrapilheira secos e fragmentados, (c) serrapilheira triturada em e tamanho de partícula 0,149-0,500 mm.....	51
Figura 15. Aspecto macroscópico dos <i>hydrochars</i> produzidos.....	53
Figura 16. Perfil termogravimétrico e deconvolução da derivada da análise térmica em N <sub>2</sub> da biomassa serrapilheira em base seca.....	56
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de carvões ativados em magnificações de 1 e 5 K.....	62
Figura 18. Isotermas de adsorção de nitrogênio (a) e distribuição de poros obtida por NLDFT (b).....	64
Figura 19. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de P10, P20 e P40; análise em pastilhas de KBr com mesma massa para as diferentes amostras.....	67
Figura 20. Espectros eletrônicos de absorção UV/Visível de BPA obtidos em equipamento Shimadzu, UV1650-PC.....	69
Figura 21. Curva de calibração a 276 nm (a) e 226 nm (b) para BPA obtidas em equipamento Shimadzu, UV1650-PC.....	69
Figura 22. Percentual de remoção de BPA por massa de carvão ativado (a) e tempo de agitação (b).....	70

<b>Figura 23. Porcentagem de remoção de BPA por concentração inicial (a) e influência da massa de P20 (b) e concentração inicial de BPA (c) no pH da solução após adsorção.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 24. Ajustes não lineares das equações de Langmuir e Freundlich à isoterma de adsorção de BPA pelo P20.....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 25. Espectros de absorvância de BPA obtidos em equipamento Shimadzu, UV1800.....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 26. Curva de calibração a 276 nm (a) e 226 nm (b) para BPA obtidas em equipamento Shimadzu, UV1800.....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 27. Ajuste não linear de modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (a) e modelo de difusão intrapartícula (b).....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 28. Ajustes não lineares das equações de Langmuir e Freundlich às isotermas a 27°C (a), 35°C (b), 45°C (c), 55°C (d), isotermas com linhas de tendência (e).....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 29. Ajustes não lineares das equações de Langmuir (a), Redlich-Peterson (b) e Freundlich (c) às isotermas e isotermas experimentais em linha (b-spline) (d).....</b>	<b>86</b>
<b>Figura 30. Parâmetro de equilíbrio por concentração inicial de bisfenol-A.....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 31. Isotermas do modelo Dubinin-Radushkevich correspondente a estudos com <math>[BPA]_0=60-150</math> mg L<sup>-1</sup> a 27°C, 35°C, 45°C e 55°C.....</b>	<b>89</b>
<b>Figura 32. Comparação visual dos resultados de energia livre para o processo de adsorção de BPA por P20 calculado a partir da equação de Gibbs-Helmholtz (<math>\Delta G</math>) para isotermas e do modelo Dubinin-Radushkevich (E).....</b>	<b>93</b>
<b>Figura 33. Mudanças de energia livre pela concentração inicial de adsorvato e em diferentes temperaturas calculadas pela equação de Gibbs-Helmholtz para isotermas.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 34. Plot de Van't Hoff para a obtenção de parâmetros termodinâmicos usando <math>K_L*[BPA]_0</math> (a), <math>K_C</math> (b) e <math>K_M</math> (c) como constantes de equilíbrio.....</b>	<b>98</b>
<b>Figura 35. Variação de entropia (a) e entalpia (b) em separadas faixas de temperatura por concentração inicial de BPA.....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 36. Comparação de mudança de energia livre obtidos pelos modelos de Gibbs-Helmholtz e Van't Hoff.....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 37. Espectros infravermelhos com transformada de Fourier de BPA e P20 antes e depois da adsorção; análise em pastilhas de KBr com mesma massa para as diferentes amostras.....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 38. Ilustração simples de mecanismo de adsorção envolvendo sinergia entre interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio.....</b>	<b>107</b>
<b>Figura P1 Perfil termogravimétrico da biomassa obtido pela metodologia ASTM E1131.....</b>	<b>127</b>

<b>Figura P2. Difratoograma de raios-X do P20.....</b>	<b>127</b>
<b>Figura P3. Quantidade de remoção por tempo (a) e por concentração inicial de BPA em diferentes temperaturas (b) avaliado frente ao P20 em equipamento UV-1800, Shimadzu.....</b>	<b>127</b>
<b>Figura P4. Curva de solubilidade de BPA por temperatura.....</b>	<b>128</b>
<b>Figura P5. Ajuste exponencial D-R feito em diferentes faixas de concentrações iniciais de BPA em diferentes temperaturas.....</b>	<b>128</b>
<b>Figura P6. Ajuste linear DR feito em diferentes faixas de concentrações iniciais.....</b>	<b>128</b>
<b>Figura P7. Plot de Van't Hoff para a obtenção de parâmetros termodinâmicos usando <math>K_L</math> corrigido de acordo com Zhou e Zhou (2014).....</b>	<b>131</b>
<b>Figura P8. Ajustes lineares para obtenção de <math>K_D</math>.....</b>	<b>131</b>
<b>Figura P9. Ajustes lineares para obtenção de <math>K_P</math>.....</b>	<b>131</b>
<b>Figura P10. Variações de entropia (cima) e entalpia (baixo) calculadas a partir de <math>K_D</math> e <math>K_P</math>.....</b>	<b>136</b>
<b>Figura P11. Ajustes não-lineares de Langmuir e Freundlich e ajuste linear de Henry aos experimentos em baixa saturação de BPA (<math>[BPA]_0 \approx 3-30 \text{ mg L}^{-1}</math>).....</b>	<b>136</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados e propriedades do bisfenol-A.....	23
Tabela 2 Lista de efeitos adversos relatados em experimentos com animais de laboratório e em estudos epidemiológicos humanos.....	25
Tabela 3. Capacidades máximas de adsorção para formar uma monocamada segundo o modelo de Langmuir encontradas na literatura.....	30
Tabela 4 Resumo de fenômenos relacionados a reação de madeira com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	34
Tabela 5. Resultados da análise imediata da serapilheira aplicando a norma ASTM-E1131.....	57
Tabela 6. Composição inorgânica semiquantitativa na serapilheira por EDX e porcentagem corrigida por análise térmica.....	58
Tabela 7. Rendimento da pirólise de diferentes materiais.....	59
Tabela 8. Propriedades texturais dos <i>hydrochars</i> .....	64
Tabela 9. Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich ajustadas à isoterma de adsorção de BPA pelo P20 a 25°C.....	73
Tabela 10. Comparação entre esse estudo e capacidades máximas de adsorção segundo o modelo de Langmuir encontradas na literatura.....	76
Tabela 11. Modelos cinéticos de isotermas e equações termodinâmicas.....	80
Tabela 12. Parâmetros analíticos das curvas de calibração.....	82
Tabela 13. Parâmetros de ajuste não linear dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	83
Tabela 14. Parâmetros de ajuste não linear do modelo de difusão intrapartícula.....	83
Tabela 15. Parâmetros das Equações de Langmuir e Freundlich.....	86
Tabela 16. Parâmetros da equação de Redlich-Peterson.....	86
Tabela 17. Parâmetros do modelo Dubinin- Radushkevich para adsorção de BPA em P20.....	89
Tabela 18. Dados termodinâmicos obtidos a partir da correção de K <sub>L</sub> apresentada na literatura por Zhou e Zhou (2014).....	91
Tabela P1. Parâmetros do modelo Dubinin-Radushkevich para adsorção de BPA em P20 em diferentes faixas de concentração obtidos por ajuste exponencial.....	129
Tabela P2. Parâmetros do modelo Dubinin-Radushkevich para adsorção de BPA em P20 em diferentes faixas de concentração obtidos por ajuste linear.....	130
Tabela P3. Valores de variação de energia livre de Gibbs obtidos pela equação de Gibbs-Helmholtz.....	132

<b>Tabela P4. Parâmetros obtidos com o plot de Van't Hoff utilizando diferentes constantes de equilíbrio de modo que <math>\ln(K) = a/T + b</math>.....</b>	<b>133</b>
<b>Tabela P5. Erros relativos associados a obtenção da variação de energia livre de Gibbs através das variações de entropia e entalpia obtidas pelo método de Van't Hoff obtidas utilizando a constante <math>K_M</math> em separadas faixas de temperatura.....</b>	<b>135</b>
<b>Tabela P6. Parâmetros das Equações de Langmuir, Henry e Freundlich para <math>[BPA]_0 \approx 3-30 \text{ mg L}^{-1}</math>.....</b>	<b>137</b>

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

- ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- APA:** Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
- ASAP:** Analisador de área superficial e porosidade
- ASTM:** American Society for Testing and Materials
- BET:** Brunauer, Emmet e Teller
- BPA:** Bisfenol-A
- BTS:** Baía de Todos os Santos
- DA:** Dubinin-Astakhov
- D-R:** Dubinin-Radushkevich
- DTG:** Termogravimetria derivada
- EDX:** Espectroscopia de fluorescência de raios-X com dispersão de energia
- FTIR:** Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- I<sub>HFO</sub>:** Interação hidrofóbica
- IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry
- Lig-H:** Ligação de hidrogênio
- MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura
- NLDFT:** Non-Local Density Functional Theory
- ODS:** Objetivo de desenvolvimento sustentável
- ONU:** Organização das Nações Unidas
- PFO:** Pseudo-primeira ordem
- PSO:** Pseudo-segunda ordem
- RI:** Razão de Impregnação
- R-P:** Redlich-Peterson
- S<sub>HFI</sub>:** Sítio ativo hidrofílico
- S<sub>HFO</sub>:** Sítio ativo hidrofóbico
- TG:** Termogravimetria
- UV/Vis:** Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta/visível
- VTP:** Volume total de poros
- β:** Taxa de aquecimento

## Sumário

### CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO OBJETO DA PESQUISA .....	18
1.1 OBJETIVO GERAL .....	20
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	21

### CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2. POLUIÇÃO DA ÁGUA E O BISFENOL-A .....	23
3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE BPA E MATERIAIS APLICADOS .....	28
4 CINÉTICA E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	35
4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	35
4.1.1 Difusão intrapartícula .....	36
4.1.2 Modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem .....	37
4.2 Isotermas de adsorção .....	39
4.2.1 Modelo de Langmuir .....	39
4.2.2 Modelo Linear .....	41
4.2.3 Modelo de Freundlich .....	42
4.2.4 Modelo de Redlich-Peterson .....	43
4.2.5 Modelo de Dubinin-Radushkevich .....	44
4.3 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	46
5 PERSPECTIVAS .....	49

### CAPÍTULO 3. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE *HYDROCHARS* ATIVADOS POR H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> APLICADOS NA REMOÇÃO DE BISFENOL-A

6 MATERIAIS E MÉTODOS .....	51
6.1 COLETA E TRATAMENTO DA SERRAPILHEIRA .....	51
6.2 CARACTERIZAÇÃO DA SERRAPILHEIRA .....	51
6.2.1 Composição de macrocomponentes .....	51
6.2.2 Análises imediatas .....	52
6.2.3 Composição inorgânica .....	52
6.3 PREPARO DOS <i>HYDROCHARS</i> .....	52
6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS <i>HYDROCHARS</i> ATIVADOS .....	53
6.4.1 Caracterização textural por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	53
6.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	53
6.4.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	53
6.5 TESTES DE REMOÇÃO DE BISFENOL-A .....	54

6.6	ISOTERMA DE ADSORÇÃO .....	54
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
7.1	CARACTERIZAÇÃO DA SERRAPILHEIRA.....	56
7.1.1	Composição de macrocomponentes.....	56
7.1.2	Análises imediatas .....	57
7.1.3	Composição inorgânica.....	58
7.2	PREPARO DOS <i>HYDROCHARS</i> .....	59
7.3	CARACTERIZAÇÃO DOS <i>HYDROCHARS</i> ATIVADOS .....	61
7.3.1	Caracterização morfológica por MEV .....	61
7.3.2	Caracterização textural por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	63
7.3.3	Caracterização de grupos funcionais por FTIR .....	66
7.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE BISFENOL-A.....	68
7.4.1	Curva de calibração.....	68
7.4.2	Estudos de preliminares de remoção de bisfenol-A.....	70
7.4.3	Cinética de adsorção .....	72
8	CONCLUSÕES PARCIAIS .....	77
<b>CAPÍTULO 4. ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO DE BISFENOL-A SOBRE HYDROCHAR ATIVADO POR H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>		
9	MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
9.1	ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS .....	79
9.2	MECANISMO DE ADSORÇÃO .....	79
10	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
10.1	CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	81
10.2	ESTUDOS CINÉTICOS .....	82
10.2.1	Difusão intra-partícula .....	82
10.2.2	Estudos cinéticos das isotermas de adsorção .....	84
10.3	ESTUDOS TERMODINÂMICOS .....	89
10.3.1	Modelo de Dubinin-Radushkevich .....	89
10.3.2	Comparação entre variações de energia livre .....	91
10.3.3	Interpretação da variação de energia livre de Gibbs .....	94
10.3.4	Variações de entropia e entalpia: Modelo de Van't Hoff .....	97
10.4	MECANISMO DE ADSORÇÃO .....	102
10.4.1	Estudo de interações superficiais por FTIR .....	102
10.4.2	Interpretação do mecanismo .....	104
11	CONCLUSÃO .....	108

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

## 1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO OBJETO DA PESQUISA

A adsorção é um processo de transferência de massa para aumento da concentração de uma ou mais espécies (adsorbatos) na interface da superfície de um material condensado (adsorvente) e o sistema em que se encontra o adsorbato<sup>1; 2; 3</sup>. Nos dias atuais é comumente utilizado em métodos de purificação e separação. Além de ser um processo geralmente de baixo custo, simples e ambientalmente amigável, o que atrai bastante atenção da comunidade científica e indústria<sup>4; 5; 6</sup>.

O processo adsorptivo é foco de muitos estudos da área ambiental, que visam a remediação do impacto antrópico sobre o ambiente através da remoção de moléculas poluentes no meio em que se encontram (mais comumente em ar ou meio aquoso), sejam eles mais conhecidos como alguns metais potencialmente tóxicos e pigmentos, ou mesmo poluentes emergentes<sup>5; 6; 7; 8</sup>.

Esses últimos chamam atenção pois são um grupo bastante heterogêneo que vêm ganhando um uso crescente pela sociedade, os quais podem causar efeitos adversos à saúde humana e ao ecossistema em que estão inseridos e ainda carecem de melhor monitoramento e tratamento em suas fontes<sup>9; 10; 11</sup>. Dentre esses poluentes, um exemplo é o bisfenol-A, um material constituinte de policarbonatos e resinas epóxi, presente em diversos materiais do dia-a-dia.

Por outro lado, no sistema humano o BPA atua como disruptor endócrino, agindo de forma similar ao estrogênio, provocando desregulações hormonais<sup>12; 13; 14; 15</sup>. Entre outros efeitos, a exposição do organismo ao BPA pode causar obesidade, diabetes tipo 2, hipertensão, doenças e disfunções cardiovasculares, alterações na função hepática, comportamentos agressivos, memória e aprendizado prejudicados, alteração na quantidade e qualidade da produção de esperma, síndrome dos ovários policísticos, puberdade precoce, dentre outros<sup>12</sup>.

O BPA é um poluente de meio aquoso, portanto a adsorção se apresenta como uma boa alternativa para sua remediação<sup>9; 16</sup>. Por consequência, esse processo vem sendo estudado com o uso diferentes materiais<sup>9</sup>, como compósitos magnéticos<sup>16</sup>, argilas<sup>17</sup>, polímeros molecularmente impressos<sup>18</sup>, nanotubos de carbono<sup>19</sup> e grafeno<sup>20</sup>. Outra opção é o uso de carvões como *biochar*<sup>21</sup>, *biochar* magnético<sup>22</sup>, *hydrochars*<sup>23; 24</sup>, carvão ativado magnético<sup>25</sup> e carvões ativados<sup>26; 27; 28</sup>. A versatilidade em produzir poros de diversos tamanhos, podendo ajustar textura e química de superfície<sup>6</sup>, é a razão pelo qual o uso de carvões ativados é uma opção comum de material para estudo nessa aplicação<sup>24; 26; 29; 30</sup>.

Ainda além, esses materiais carbonáceos podem ser produzidos a partir de uma fonte de biomassa que seja abundante, gere baixos custos e tenha ocorrência natural. Um exemplo é a serrapilheira, que consiste na camada superficial de resíduos orgânicos que recobrem o solo de diferentes ecossistemas, devido à queda periódica de folhas, galhos e outros constituintes<sup>31; 32</sup>.

A existência de segmentos litorâneos nos quais há alta concentração urbana atravessando manguezais<sup>33</sup>, implica na existência de áreas de manguezal dentro de centros urbanos, essas áreas recebem tratamentos de poda e limpeza das quais podem ser obtidas a serrapilheira para ser utilizada como precursora do material carbonáceo.

Um obstáculo que a comunidade científica enfrenta nos estudos de adsorção em meio aquoso, se deve a uma série de erros e inconsistências quanto as formas que os dados são representados e tratados na literatura<sup>34; 35</sup>. Mesmo que essas pesquisas ainda tragam grande contribuição científica, a exigência para que haja um alto número de publicações para validação do trabalho de um pesquisador acaba gerando uma urgência para publicar que acarreta na reprodução de alguns equívocos que por vezes passam despercebidos<sup>34</sup>.

Como por exemplo, a literatura apresenta diferentes constantes de equilíbrio ( $K$ ) utilizadas para calcular a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para o processo de adsorção de BPA em diferentes materiais. Alguns exemplos são o  $K_L$  de Langmuir<sup>36; 37</sup>,  $K_C$  (razão entre condições de equilíbrio e iniciais)<sup>38; 39; 40</sup> e o coeficiente de distribuição ( $K_D$ )<sup>22; 41</sup>, que é derivado do coeficiente de partição ( $K_P$ ).

Algumas dessas constantes necessitam de correção, por possuírem unidades o que as torna inadequadas para obtenção de logaritmo neperiano e portanto para a obtenção de parâmetros termodinâmicos, já outras deveriam ser utilizadas apenas em algumas situações específicas, Tran et al. (2017) fazem um excelente trabalho compilando, discutindo e apresentando interpretações mais devidas para alguns desses equívocos<sup>34</sup>.

Muitas vezes, esses parâmetros calculados são utilizados para determinação da extensão da adsorção, na tentativa de classifica-la como quimissorção (adsorção por interações química, geralmente ligações covalentes), fisissorção (adsorção por interações de van der Waals) ou troca iônica<sup>41; 42</sup>. Porém, os valores obtidos para uma adsorção em meio aquoso, não costumam distinguir as energias envolvidas na quebra e formação de interações solvente-adsorbato, solvente-superfície, que se sobrepõe a energia de adsorção (adsorbato-adsorvente)<sup>42</sup>.

Dessa forma, torna-se necessário avaliar a cinética e termodinâmica de forma mais criteriosa. Buscando uma forma adequada para utilizar os modelos disponíveis como ferramenta para compreensão do mecanismo de adsorção. Assim, buscando trazer alguma contribuição para os pesquisadores do campo da adsorção.

Enfim, de forma geral, este trabalho visa utilizar biomassa local, serapilheira (biomassa abundante, baixo custo e de ocorrência natural) de manguezais da Baía de Todos os Santos. Visando facilitar a implantação de tecnologias de baixo custo e fácil acesso para o tratamento de mananciais aquosos na região, agora com foco no estudo da remoção do bisfenol-A. Além disso, com o estudo pretende-se trazer contribuições para a literatura no que diz respeito à interpretação dos modelos cinéticos e termodinâmicos de adsorção, propondo interpretações comparativas e cooperativas entre modelos além de pequenas modificações.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir *hydrochars* ativados por  $H_3PO_4$  a partir da serrapilheira de manguezais aplicados na remoção de bisfenol-A.

### 1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o potencial da biomassa serrapilheira na produção de *hydrochars*;
- Preparar *hydrochars* ativado por impregnação hidrotérmica com ácido fosfórico e posterior tratamento térmico;
- Estudar as propriedades físico-químicas dos materiais para a aplicação na remoção do bisfenol-A;
- Aplicar os *hydrochars* ativados na remoção de bisfenol-A;
- Avaliar a interação entre o *hydrochar* ativado e o bisfenol-A com o auxílio de métodos termodinâmicos e estudar o mecanismo de adsorção.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

A parte textual desse trabalho está dividido em quatro capítulos para facilitar a discussão do mesmo: O Capítulo 01 é um capítulo de apresentação geral do trabalho, no Capítulo 02 é descrita a revisão bibliográfica acerca dos temas que o compõem; no Capítulo 03, resultados de preparo, caracterização dos *hydrochars* e resultados iniciais de adsorção; por fim, no Capítulo 04, são descritos resultados de adsorção com descrição cinética e termodinâmica detalhada, havendo propostas de modificações e uso cooperativo de diferentes modelos.

**CAPITULO 2**  
**REVISÃO DA LITERATURA**

## 2. POLUIÇÃO DA ÁGUA E O BISFENOL-A

Durante décadas, substâncias com atividade biológica, produzidas para os mais diversos usos, vem sendo descartadas no meio ambiente, sem muita consideração pelas consequências<sup>43; 44</sup>. Esses contaminantes variam de metais potencialmente tóxicos, microplásticos, poluentes microbianos e prioritários, até os mais recentemente estudados: poluentes emergentes<sup>45; 46</sup>. Como resultado, milhões de pessoas sofrem com doenças que poderiam ser evitadas, além das milhões de mortes por ano<sup>47</sup>.

Poluentes emergentes (ou contaminantes emergentes) são um grupo heterogêneo de substâncias, de origem natural ou sintética. Dentre os contaminantes emergentes, encontram-se grupos como agrotóxicos, medicamentos, produtos de beleza, fragrâncias, plastificantes, hormônios, entre outros grupos de substâncias que vêm adquirindo uso crescente pela sociedade. A maioria dos quais pode causar efeitos adversos à saúde humana e ao ecossistema em que estão inseridos<sup>9; 10; 11</sup>.

Dentre esses poluentes, encontra-se o bisfenol-A (ou BPA; tabela 1) um dos produtos químicos com maior volume produzido no mundo, com uma estimativa de produção de 10 bilhões kg/ano, sendo amplamente utilizado na indústria como matéria prima<sup>12; 14</sup>. Em 2022 estima-se que a produção de BPA global foi de cerca de 10,6 milhões de toneladas<sup>48</sup>.

**Tabela 1. Dados e propriedades do bisfenol-A**

<b>Dado/Propriedade</b>	<b>Resposta</b>	<b>Referência</b>
<b>Nomenclatura IUPAC</b>	4,4'-diidroxido-2,2-difenilpropano	IUPAC
<b>Fórmula Molecular</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	NA
<b>Massa Molar</b>	228,29 g mol <sup>-1</sup>	NA
<b>Dimensões</b>	0,94x0,59x0,48 nm <sup>3</sup>	Xiao, Fu e Li (2012) <sup>49</sup>
	1,25x0,83x0,75 nm <sup>3</sup>	Yangali-Quintanilla et al. (2009) <sup>50</sup>
<b>pK<sub>a</sub></b>	9,6; 10,2	Kim et al. (2016) <sup>51</sup>
<b>Temp. de ebulição</b>	398°C (760 mmHg)	Mishra, Goel e Shankar (2023) <sup>48</sup>
<b>Temp. de fusão</b>	150-157°C	Mishra, Goel e Shankar (2023) <sup>48</sup>
<b>Solubilidade (C<sub>s</sub>)</b>	120-300 mg L <sup>-1</sup> (20-25°C)	Mishra, Goel e Shankar (2023) <sup>48</sup>
	C <sub>S</sub> =14,28T-3869,182 (R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> =0,9847)	Li, Zhou e Cai, (2007) <sup>52</sup>

Fonte: Autor

O BPA foi sintetizado pela primeira vez em 1891 por A. P. Dianin<sup>13</sup>. Por muitos anos o BPA foi considerado neutro para a saúde humana e, embora suas propriedades estrogênicas já fossem relatadas em 1936 por Dodds e Lawson<sup>53</sup>, ganhou uso comercial na indústria de plásticos por volta da década de 1950<sup>54</sup>. Somente em 1988 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) definiu o primeiro padrão regulatório de segurança para o bisfenol-A, definindo 50 µg/kg/dia como a dose de referência segura para a substância<sup>54</sup>. A União Europeia atualmente classifica o BPA como uma substância de muito alta preocupação (*substance of very high concern* ou SVHC)<sup>55; 56</sup>.

Cerca de 65-70% do BPA produzido é destinado à produção de policarbonatos, outros usos envolvem a produção de resinas epóxi, poliéster e outros polímeros<sup>48; 57</sup>. Está presente em materiais comuns como garrafas, recipientes, adesivos, películas protetoras, tintas em pó, materiais de construção, lentes óticas, materiais de laboratório, encaixamentos de água, laptops, celulares, produtos odontológicos<sup>12; 13; 56</sup>.

Com base em evidências de estudos epidemiológicos humanos, apoiados por estudos *in vivo* e *in vitro*, vom Saal e Vandenberg (2021), avaliando um acúmulo de 20 anos de estudos sobre o BPA, afirmam que a classificação do bisfenol-A como seguro, abaixo a dose definida, foi baseada em quatro suposições consideradas incorretas pelos pesquisadores da endocrinologia: as respostas às doses deveriam ser monotônicas; existiria um limite de doses abaixo do qual não haveriam efeitos; as respostas para ambos os sexos biológicos deveriam ser as mesmas; apenas estudos que seguiam as diretrizes toxicológicas eram válidos<sup>12</sup>.

Baixas doses de BPA podem causar alterações na química cerebral, comportamento, sistema imunológico, atividade enzimática e sistemas reprodutivos masculino e feminino em uma variedade de animais, incluindo humanos. O poluente causa desregulação endócrina, liga-se aos receptores de estrogênio da membrana celular em níveis equipotentes ao estradiol (Fig. 1)<sup>13</sup>. Interferindo na produção, processamento e transmissão de hormônios no corpo, com efeitos semelhantes aos do estrogênio no corpo humano, além de afetar a fauna aquática<sup>12; 14</sup>.

Para além, estudos feitos *in vivo*, utilizando doses abaixo do valor seguro estabelecido pela APA, apontam como possíveis consequências à exposição do BPA: o estímulo do crescimento uterino, vaginal e mamário e adiantamento da puberdade<sup>58; 59; 60</sup>, assim como o aumento de massa da próstata<sup>60; 61</sup> e ainda um aumento das chances de um indivíduo desenvolver câncer de mama e próstata<sup>62</sup>. A tabela 2 apresenta alguns desses e outros efeitos da exposição de BPA, observados na literatura por vom Saal e Vandenberg (2021)<sup>12</sup>.

**Tabela 2 Lista de efeitos adversos relatados em experimentos com animais de laboratório e em estudos epidemiológicos humanos**

<b>Efeito</b>	<b>Observado em animais de laboratório</b>	<b>Observado em estudos epidemiológicos</b>
<b>Doença metabólica</b>		
Obesidade	✓	✓
Prejuízo na tolerância a glicose	✓	✓
Diabetes tipo 2	✓	✓
Hipertensão	✓	✓
Doença/Disfunção cardiovascular	✓	✓
Alteração no funcionamento do fígado	✓	✓
Hiperplasia adrenal	✓	
<b>Efeitos neurais e comportamentais</b>		
Mudanças na estrutura cerebral específica do sexo	✓	
Alteração na ação do estrogênio	✓	
Agressão/Comportamento agressivo	✓	✓
Prejuízo no aprendizado/memória	✓	✓
<b>Reprodução masculina</b>		
Redução da libido	✓	✓
Alteração na contagem/qualidade de esperma	✓	✓
Anormalidades na espermatogônia	✓	
Obstrução uretra-bexiga e hidronefrose	✓	
Testosterona sérica reduzida	✓	
Hiperplasia, metaplasia e neoplasia da próstata	✓	
<b>Reprodução feminina</b>		
Miomas uterinos		✓
Cistos ovarianos, síndrome do ovário policístico	✓	✓
Anormalidades cromossômicas, oócitos	✓	
Início precoce da puberdade	✓	✓
Desenvolvimento da glândula mamária, hiperplasia	✓	
Câncer de mama	✓	
Interrupção do ciclo estral/ciclo menstrual	✓	
Estradiol sérico reduzido	✓	
Risco de aborto		✓

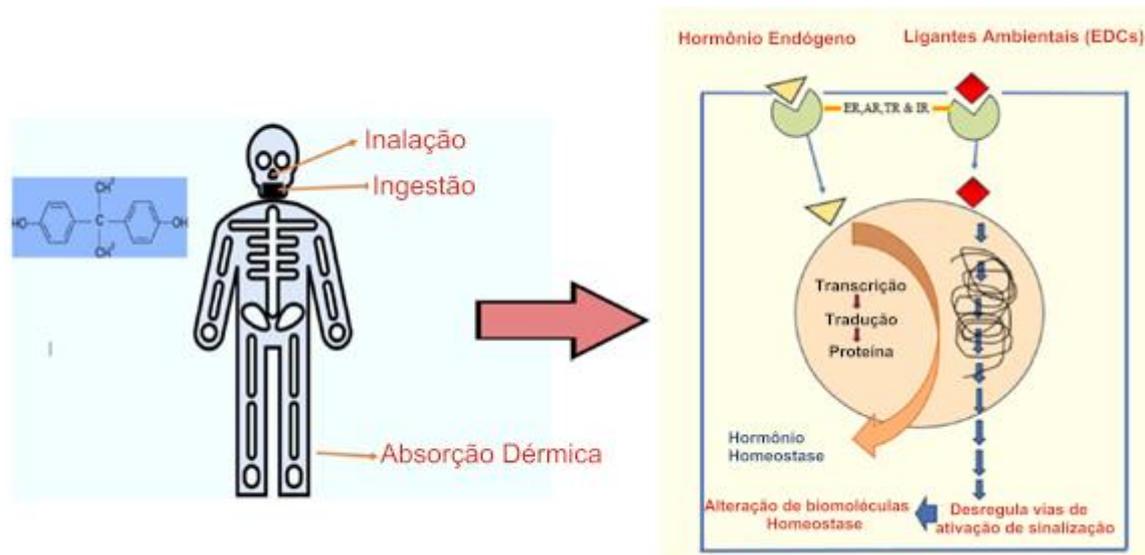
**Fonte: vom Saal e Vandenberg, 2021.**

A exposição humana ao BPA não pode ser considerada insignificante, pois muitos dos materiais compostos por monômeros da substância são encontrados em utensílios de alimentação, além do poluente ter sido encontrado em fontes de ar, água e solo e ainda na fauna aquática<sup>55; 56; 63</sup>. Apesar de resistente, em altas temperaturas, o poluente pode ser liberado por

hidrólise, ou como resultado de má polimerização, causando uma exposição ao disruptor endócrino através da alimentação<sup>56; 58; 64</sup>.

Além disso, alguns estudos mostram a possibilidade do contaminante ser absorvido pela pele<sup>48; 65; 66</sup>. Também já foi encontrado em meias para crianças, indicando a indústria têxtil como uma possível fonte do poluente<sup>55; 67</sup>, e até em poeira no interior de escolas primárias<sup>57</sup>, o que preocupa pois a inalação é uma forma de absorção do poluente<sup>48</sup>. Níveis mensuráveis de Bisfenol-A já foram encontrados em urina, sangue e até mesmo saliva humanos<sup>13; 55; 68</sup>.

**Figura 1** Exposição humana ao BPA e seus efeitos a nível molecular

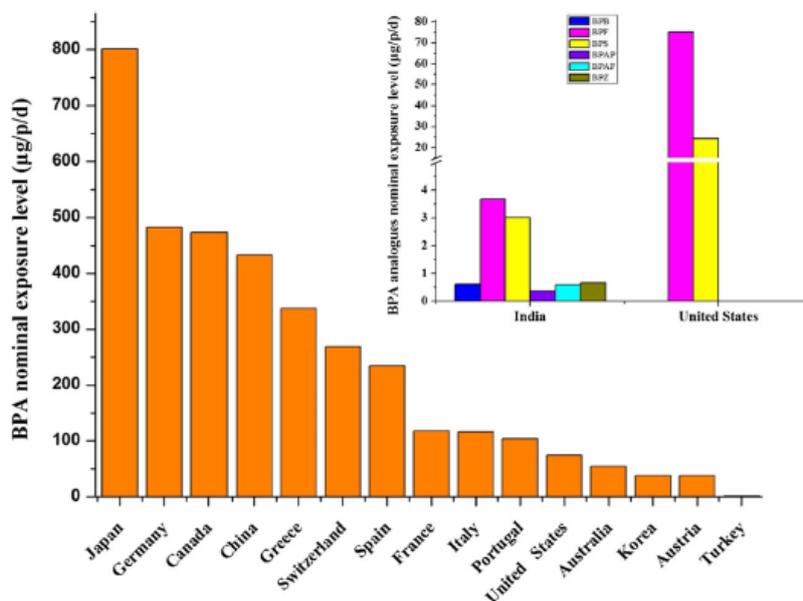


**Imagem adaptada da fonte: Mishra, Goel e Shankar, 2023.**

A exposição nominal humana ao contaminante é significativa por todo o mundo e o Brasil lidera o ranking com um valor considerado extremamente alto de 11554,50  $\mu\text{g}/\text{pessoa}/\text{dia}$  (ou  $\text{ng kg}^{-1} \text{bw dia}^{-1}$ ; bw=unidade de massa corpórea), com uma diferença de 10753,44  $\mu\text{g}/\text{pessoa}/\text{dia}$  para o Japão que ocupa a segunda colocação, Fig. 2 (Brasil não mostrado devido ao valor extremamente alto). Para além, até o ano de 2019 o Brasil apresentava-se na 13ª colocação mundial em doses de ingestões diárias de BPA e seus análogos (Fig. 3)<sup>15</sup>.

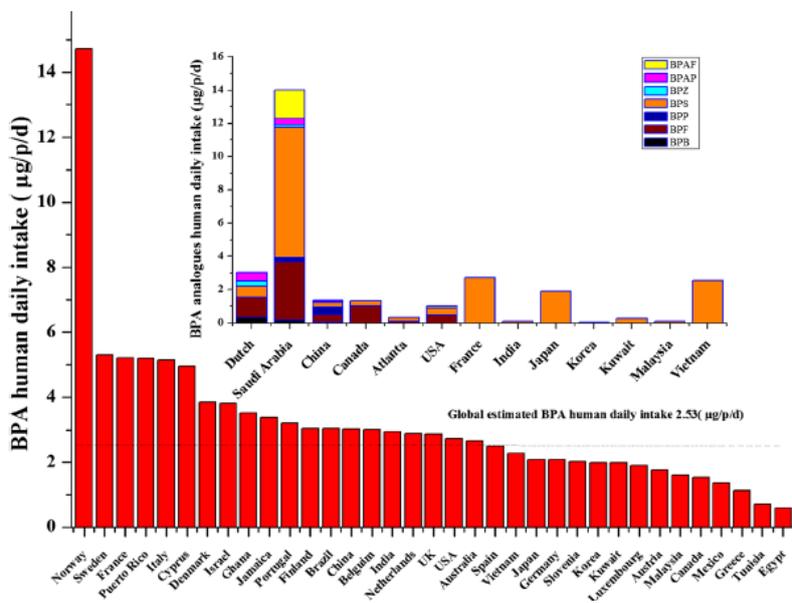
No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), proibiu, por precaução, a importação e fabricação de mamadeiras que contenham bisfenol-A, mas afirma ser prematuro afirmar que as avaliações, feitas em estudos como os citados acima, fornecem uma estimativa realista do risco à saúde humana, permitindo demais aplicações da substância sob um limite máximo de migração específica de  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ <sup>69; 70</sup>.

Figura 2 Nível de exposição nominal humana ao BPA e seus análogos entre 16 países/regiões



Fonte: Wang et al. 2019.

Figura 3 Ingestão humana diária média mundial de BPA e seus análogos por país/região



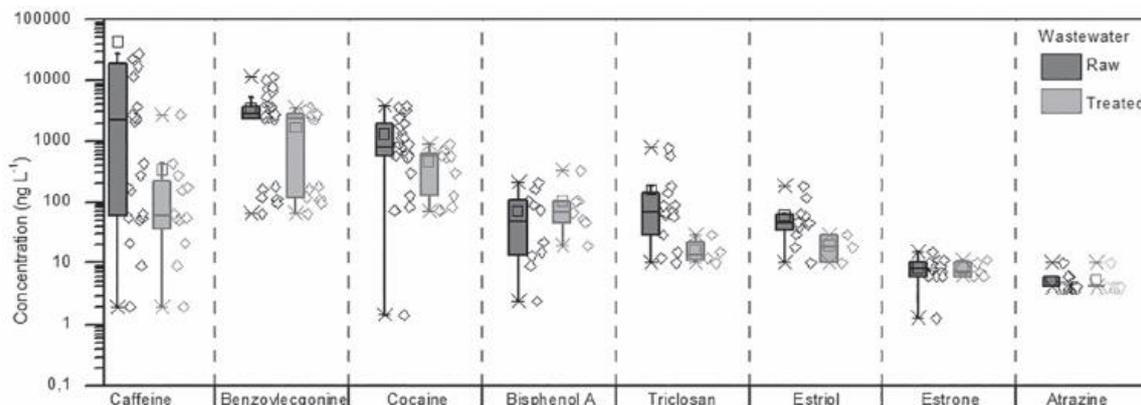
Fonte: Wang et al. 2019.

A presença do BPA no meio-ambiente é uma realidade já bem relatada na literatura, com relatos de sua ampla presença na água do mar pelo mundo<sup>14; 48</sup>. Itens de pré e pós-consumo são as principais fontes de BPA no ambiente. Sendo que, os estudos apontam que a contaminação por fontes domésticas é baixa se comparada à de fontes não domésticas, como por lixiviação de aterros sanitários, efluentes hospitalares e principalmente por fábricas<sup>15; 48</sup>.

No Brasil, em um estudo realizado em diferentes regiões do Estado de São Paulo, entre os anos de 2006-2015, foram quantificadas a presença de BPA em águas potáveis (1-178 ng L<sup>-1</sup>), superficiais (2-13016 ng L<sup>-1</sup>) e subterrâneas (2-643 ng L<sup>-1</sup>), além de ter sua presença detectada em águas residuais de esgoto (Fig. 3)<sup>11</sup>. Já em amostras de águas residuais coletado na entrada de uma estação de tratamento de esgoto, em Curitiba, Paraná, no ano de 2009, os valores chegam a 84,11 µg L<sup>-1</sup><sup>71</sup>.

Em água o BPA tem um longo tempo de meia vida de cerca de 38 dias<sup>48</sup>. A preocupação com esse poluente é ainda maior, visto que os contaminantes emergentes não são completamente removidos durante o tratamento convencional de água e esgoto (Fig. 4), ainda mais porque o BPA não evapora ou hidrolisa espontaneamente<sup>11; 46</sup>.

**Figura 4** Box blot das concentrações de contaminantes emergentes em amostras de águas residuais brutas e tratadas coletadas no Estado de São Paulo-Brasil



Fonte: Montagner et al. 2019.

Além do fato de que tratamentos secundários convencionais como lagoa aerada, lodos ativados, manta de lodo anaeróbio de fluxo ascendente (UASB), reator de biofilme de leito móvel, tratamentos físico-químicos, entre outros, não costumam ser eficazes na remoção desses contaminantes<sup>11</sup>. Demonstrando a necessidade do desenvolvimento de métodos alternativos para a remoção do disruptor endócrino da água.

### 3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE BPA E MATERIAIS APLICADOS

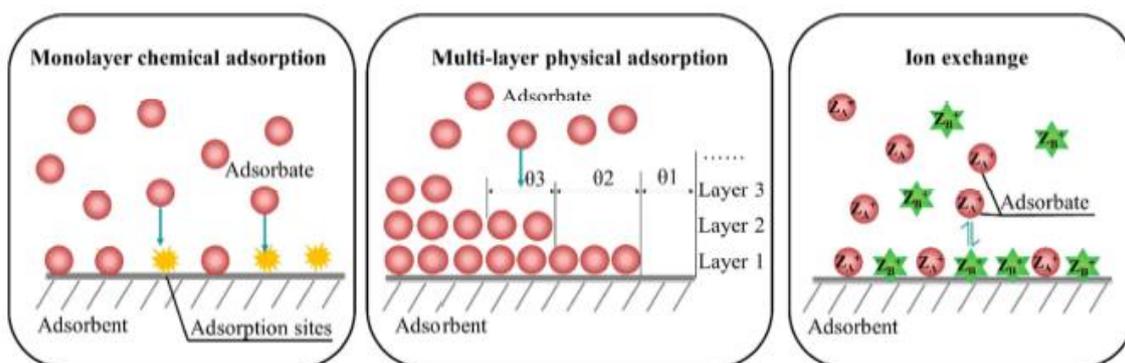
A literatura relata alguns métodos alternativos de remoção que vem sendo desenvolvidos para remover poluentes emergentes de fontes aquosas, como separação por membrana, processos biológicos, processos oxidativos avançados, fotodegradação, sistemas de membrana (como microfiltração, nanofiltração e osmose reversa) além dos processos de adsorção<sup>14; 48</sup>.

A literatura reporta que a utilização de método híbrido para a remoção do BPA costuma ser mais eficaz, levando a remoções de 80-100%<sup>63</sup>. Isso por que diferentes materiais costumam ter desempenhos diferentes a depender da concentração disponível do contaminante.

Enquanto a aplicação de filtração por membrana costuma apresentar bons resultados para concentrações  $<1 \text{ mg L}^{-1}$ , adequando-se a aplicação como segundo método, o primeiro método exige a aplicação de técnicas que possuem bons resultados em concentrações  $>1 \text{ mg L}^{-1}$ , como um tratamento biológico ou adsorção<sup>63</sup>.

A IUPAC define a adsorção como: o aumento da concentração de um ou mais componentes (adsorbatos) na interface entre uma camada condensada (adsorvente) e uma camada líquida ou gasosa devido a operação de forças de superfície<sup>72; 73; 74</sup>. Podem acontecer por meio de interações físicas (fisissorção) ou ligações químicas (quimissorção) ou troca iônica, vide figura 5<sup>2; 3; 35</sup>.

**Figura 5 Os possíveis mecanismos de adsorção**



**Fonte: Wang e Guo, *Chemosphere*, 2020.**

Por ser um processo de baixo custo, simples e ambientalmente amigável, atrai atenção da comunidade científica e indústria<sup>4; 5; 6</sup>. É amplamente usado em métodos de purificação e separação, visando a remediação do impacto antrópico sobre o ambiente através da adsorção de moléculas poluentes (mais comumente em ar e meio aquoso), sejam eles: metais potencialmente tóxicos, pigmentos ou mesmo poluentes emergentes<sup>5; 6; 7; 8</sup>.

A adsorção de BPA que já vem sendo estudada com o uso diferentes materiais<sup>9</sup>, como compósitos magnéticos<sup>16</sup>, argilas<sup>17</sup>, polímeros molecularmente impressos<sup>18</sup>, nanotubos de carbono<sup>19</sup> e grafeno<sup>20</sup>. Outra opção é o uso de carvões como *biochar*<sup>21</sup>, *biochar* magnético<sup>22</sup>, *hydrochars*<sup>23; 24</sup>, carvão ativado magnético<sup>25</sup> e carvões ativados<sup>26; 27; 28</sup>. A tabela 3 apresenta resultados de capacidade adsortiva de BPA destes materiais.

**Tabela 3. Capacidades máximas de adsorção para formar uma monocamada segundo o modelo de Langmuir encontradas na literatura**

Adsorvente	Q <sub>MAX</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
<i>Hydrochar</i> ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado da casca de noz de argan	420,00	Chatir et al. (2022) <sup>24</sup>
<i>Hydrochar</i> derivado de casca de fruta de tingui ( <i>Magonia pubescens</i> )	21,26	Antero et al (2019) <sup>23</sup>
Carvão ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado de casca de noz	115,85	Uzosike et al. (2022) <sup>25</sup>
Carvão magnético ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado de casca de noz	166,67	Uzosike et al. (2022) <sup>25</sup>
Carvão ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado do resíduo do café	115,00	Naganathan et al. (2021) <sup>30</sup>
Carvão ativado por ZnCl <sub>2</sub> derivado do endocarpo de Macauba	~33,80	Moura, Rios e Galvão (2018) <sup>28</sup>
Carvão ativado por KOH derivado de <i>Tithonia diversifolia</i>	15,69	Supong et al. (2019) <sup>27</sup>
<i>Biochar</i> derivado de alfafa	63,30	Choi e Kan (2019) <sup>21</sup>
<i>Biochar</i> magnético derivado de lascas de abeto	72,60	Baldikova, Pospiskova e Safarik (2020) <sup>22</sup>
Carvão ativado comercial em pó	30,60	Mourão et al. (2023) <sup>26</sup>
Compósitos carvão-silicato granulares	33,20; 43,00; 51,90	Mourão et al. (2023) <sup>26</sup>
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com óxido de ferro e dióxido de manganês	137,6	Guo et al. (2020) <sup>19</sup>
Polímero molecularmente impresso	21,36	Cui et al. (2021) <sup>18</sup>
Grafeno modificado por β-ciclodextrina	23,1	Chen et al. (2020) <sup>20</sup>
Halomonas Levan (polissacarídeo) Fosfonadas	126,6	Haciosmanoğlu et al. (2019) <sup>75</sup>
nZVI-quitosana	65,16	Dehghani et al. (2020) <sup>76</sup>
Lodo de calcita-hidróxido de alumínio (CAI)	83,53	Choong et al. (2019) <sup>77</sup>
Bentonitas modificadas	27,87- 119,88	Men et al (2020) <sup>17</sup>

Fonte: Autor

Os carvões ativados são materiais carbonáceos muito versáteis, pois ajustes na textura (área específica e porosidade) e na química da superfície podem ser facilmente feitos usando diferentes métodos de preparo. A versatilidade em produzir materiais com poros de tamanhos variados torna os carvões ativados capazes de adsorver moléculas de diversos tamanhos. Esses

materiais são amplamente utilizados na remoção de poluentes, purificação do ar e tratamento de água e esgoto<sup>6; 78; 79</sup>.

Os carvões ativados são geralmente preparados pela carbonização e ativação de algum material precursor, que pode ser de origem sintética ou natural<sup>78</sup>. A produção sustentável desses materiais tem atraído a atenção da comunidade científica, ainda mais com o uso de resíduos de biomassa naturais abundantes, baratos e seguros, como precursores<sup>6; 79</sup>.

Um exemplo de possível biomassa precursora para a produção de carvão ativado é a serapilheira (Fig. 6) que consiste na camada superficial de resíduos orgânicos que recobrem o solo de diferentes ecossistemas, devido à queda periódica de folhas, galhos, entre outros constituintes que podem variar em diferentes ecossistemas, dependendo da vegetação local<sup>31; 32</sup>.

**Figura 6 Serapilheira em bosque monoespecífico de *Rhizophora mangle*. Foto: Yara Schaeffer-Novelli**



**Fonte: Almeida e Bernini, 2015.**

A escolha do agente ativante é uma etapa importante para a escolha e aplicabilidade de um carvão ativado<sup>6</sup>. Ativantes como KOH ou  $K_2CO_3$  são mais comumente usados em precursores já carbonizados. Enquanto que ativantes ácidos como  $ZnCl_2$  ou  $H_3PO_4$  apresentam bons resultados na literatura quando aplicados em uma impregnação prévia a ativação<sup>6; 80</sup>. De modo geral, um tratamento ácido leva a um aumento em grupos ácidos superficiais, elimina minerais e aumenta a hidrofílicidade da superfície, melhorando seu acesso à fase aquosa<sup>6; 81</sup>.

A utilização do ácido fosfórico como agente ativante permite controlar a distribuição do tamanho dos poros de acordo com sua relação com a massa do precursor<sup>82</sup>. Os principais mecanismos de ativação do  $H_3PO_4$  em materiais lignocelulósicos são a despolimerização, desidratação e redistribuição de biopolímeros (reações de ligação cruzada)<sup>6; 82</sup>.

A ativação de materiais pelo ácido fosfórico promove um grande desenvolvimento de mesoporos (largura dos poros: 2-50nm) sob altas temperaturas de pirólise, característica importante para a adsorção de moléculas relativamente volumosas como o bisfenol-A<sup>83; 84; 85; 86</sup>. Há relatos na literatura de carvões ativados por ácido fosfórico, de diferentes biomassas e métodos de preparo, aplicados na adsorção de bisfenol-A<sup>25; 30; 36; 38; 87; 88; 89</sup>.

O método de preparo desses materiais é de grande importância para as suas características finais. O método hidrotérmico é bem conhecido como um processo verde, econômico e simples para conversão de resíduos de biomassa em material carbonáceo de alto valor agregado<sup>24; 90</sup>. É um processo que ocorre em temperaturas moderadas (150-280°C), em reatores bem vedados para que o processo ocorra sob alta pressão do solvente aquecido<sup>24</sup>.

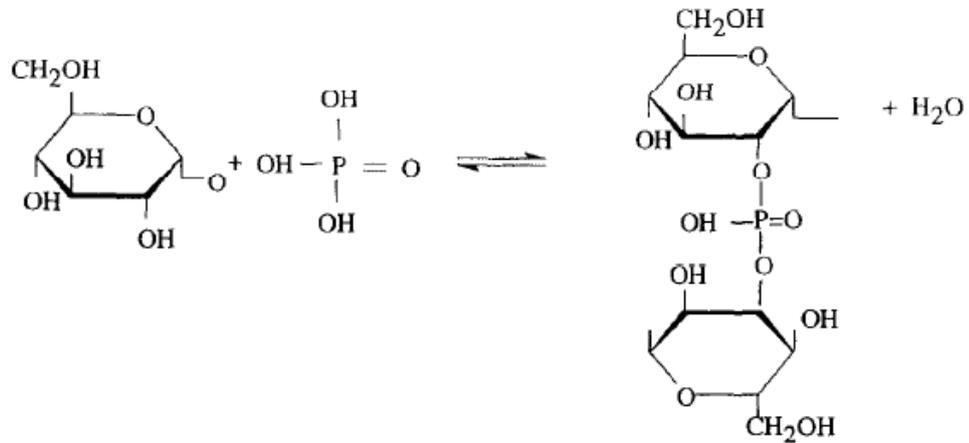
Os materiais carbonáceos que passam por uma etapa de carbonização hidrotérmica em seu preparo são chamados de *hydrochars*<sup>88</sup>. Chatir et al. (2022) produziram, *hydrochars* ativados pelo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em uma etapa posterior a carbonização hidrotérmica. Os autores aplicaram esse material na captura de BPA, conseguindo bons resultados de capacidade máxima de adsorção (420 mg g<sup>-1</sup>)<sup>24</sup>.

O processo hidrotérmico também foi explorado por Ma et al. (2019), preparando materiais com a adição do ácido tanto posterior, quanto simultânea à etapa hidrotérmica. A área específica BET (S<sub>BET</sub>) e volume total de poros (VTP) do material cuja interação com o ácido se deu na etapa hidrotérmica (S<sub>BET</sub>=2434 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; VTP=2,0447 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) foi superior ao material com ativação posterior (S<sub>BET</sub>=1836 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; VTP=1,5812 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>90</sup>. Com isso, os autores concluem que o ácido é capaz de promover a hidrólise da celulose e hemicelulose, através de reações de desidratação, já durante a carbonização hidrotérmica, promovendo o aprimoramento de características texturais<sup>90</sup>.

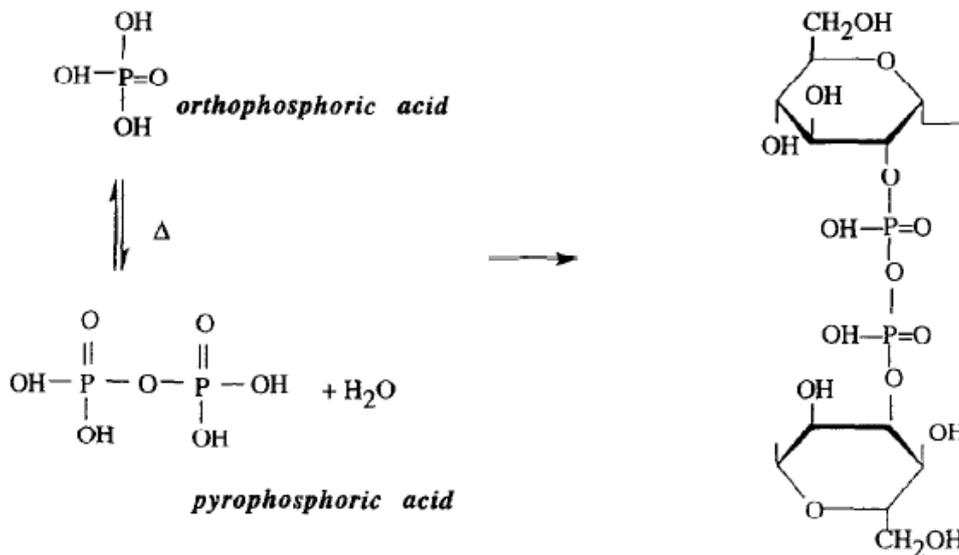
Esses resultados estão alinhados com os estudos de Jagtoyen e Derbyshire (1998), que apontam que a partir de 150°C há um domínio de formação de ligação cruzadas entre a biomassa e o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, sobre as reações de desidratação e despolimerização. O que ocorre devido a reações de esterificação entre o ácido e a celulose que podem ocorrer em temperaturas abaixo de 200°C, conforme figura 7. Isso possibilita o desenvolvimento de microporos numa faixa de temperatura de 150-350°C e de pequenos mesoporos a partir de 250°C<sup>82</sup>.

Figura 7 Mecanismo de formação de ésteres fosfato por fosforilação da celulose

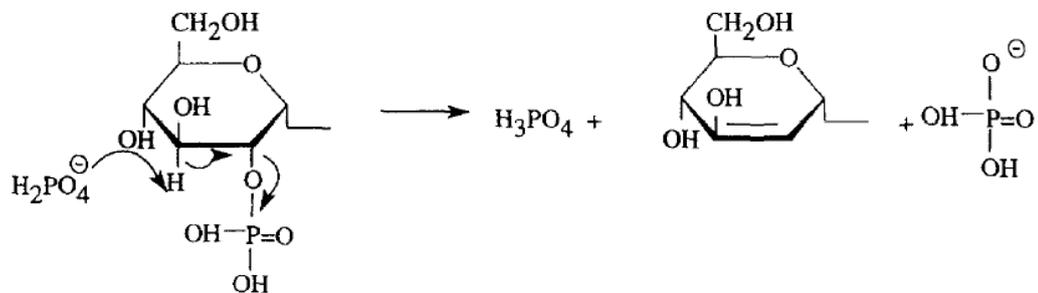
$T < 450^{\circ}\text{C}$ : Formation of phosphate esters on cellulose side chains and crosslinking



Esters can be derivatives of ortho-, pyro- and meta-phosphoric acids:



$T > 450^{\circ}\text{C}$ : Elimination of  $\text{H}_3\text{PO}_4$



Fonte: Jagtoyen e Derbyshire, 1998.

O tratamento secundário apresenta-se como um bom complemento ao método hidrotérmico, pois o desenvolvimento de mesoporos ainda continua em temperaturas acima de 250°C<sup>82</sup>. Sendo que de 350-550°C, faixa de temperatura estudada por Jagtoyen e Derbyshire (1998), o volume total de poros é praticamente constante, significando que nessa faixa há uma redistribuição de tamanho de poros, em que microporos são dilatados à mesoporos<sup>82</sup>.

A partir de 430°C, ocorre a clivagem contínua das ligações cruzadas (Fig. 7), o que conduz a um aumento do caráter aromático da superfície e a liberação e evaporação do ácido fosfórico pode criar poros e cavidades na superfície<sup>6; 82</sup>. A tabela 4 apresenta um resumo com essas e outras mudanças na estrutura de biomassa de madeira em tratamento térmico com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> observadas por Jagtoyen e Derbyshire (1998)<sup>82</sup>.

Foram encontrados poucos relatos na literatura que utilizam o ácido fosfórico, atuando como agente desidratante durante a pirólise hidrotérmica e também como agente ativante, posteriormente num processo de ativação<sup>90</sup>, nenhum para aplicação em adsorção de BPA. Embora haja relatos de diferentes *hydrochars* avaliados para essa aplicação<sup>23; 24</sup>. Portanto, pensa-se na impregnação do ácido fosfórico simultânea a etapa da pirólise hidrotérmica, para posterior processo de ativação.

**Tabela 4 Resumo de fenômenos relacionados a reação de madeirai com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Condições ou método de análise	Evento relacionado a presença de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Evento relacionado ao efeito térmico
Abaixo de 150°C		
Análise elementar	Eliminação precoce de H e O que continua até ~500°C, efeito de rede de desidratação levando a menor rendimento de carbono <300°C	Mudança negligenciável
RMN <sup>13</sup> C	Perda de grupos carboxílicos e metílicos da hemicelulose e mudança na composição de lignina mesmo à 50°C; à 100°C, reação substancial da celulose e formação de cetonas — pico intenso a 150°C; aumento na razão de celulose cristalina para amorfa; aumento na aromaticidade e perda de grupos alifáticos, carboxílicos e carbonílicos; início de formação de ligações cruzadas	Nenhuma mudança equivalente até ~250°C
FTIR	Aumento da aromaticidade, perda do caráter alifático, perda de grupos C—O—C, C—O—H e C=C; aparição de grupos cetonas, evidência da formação de ésteres de fosfato (fosfato de celulose)	Nenhuma mudança equivalente até >250°C
Análise de gás	Evolução de CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> começa em ~100°C	Evolução de CO e CO <sub>2</sub> começa em ~150°C
Acima de 150°C		
Microscopia	Evidência de despolimerização parcial do biopolímero e redistribuição do material — ênfase nos polímeros amorfos (lignina) Contração contínua em direção radial a até ~150°C, e contração na espessura da parede celular secundária (primariamente celulose) a até ~250°C;	Contração da parede celular secundária em direção radial começa a ~150°C e continua monotonicamente com a temperatura de tratamento térmico (TTT); a ~300°C a maioria da parede celular secundária desaparece com

**Tabela 4 (continuação) Resumo de fenômenos relacionados a reação de madeira de lei com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

	até mesmo em altas TTT, mantiveram-se características morfológicas da estrutura da madeira	grande perda da estrutura morfológica da madeira
	Dilatação em direção radial de 150°C a um máximo entre 300-450°C e dilatação na espessura da parede celular secundária de 250°C a um máximo em ~450°C. Contração secundária >~450°C em direção radial e na parede celular secundária	
Adsorção de gás	Correspondência entre o desenvolvimento de porosidade e dilatação estrutural: o volume de microporos aumenta de 150°C a um máximo em ~350°C relacionando-se a uma expansão dimensional geral e refletindo um efeito “médio” dos biopolímeros constituintes; o volume de mesopors aumenta de 250°C a um máximo em ~500-550°C inferindo conexão com conversão de celulose Perda de porosidade em altas TTT correspondente a contração da estrutura secundária	Porosidade negligenciável em carvões térmicos
Análise de gás	Máximo da evolução de CO e CO <sub>2</sub> em ~200°C; Máximo da evolução de CH <sub>4</sub> em ~250°C, segundo máximo em ~500°C; início de evolução de H <sub>2</sub> em ~400°C para um máximo em ~550°C	Máximo da evolução de CO e CO <sub>2</sub> em ~250-350°C; evolução de CH <sub>4</sub> lenta e apenas evidente em ~300°C; evolução de H <sub>2</sub> muito baixa, aumenta levemente >450°C
Determinação de rendimento	Maior rendimento de carbono >300°C — atribuída a reações de formação de ligações cruzadas e retenção da celulose modificada	
RMN <sup>13</sup> C	>450°C, aumento dramático no tamanho do agrupamento aromático, indicativo de redução em ligações cruzadas e rearranjo estrutural	Mudanças equivalentes começam ~550°C
FTIR	>450°C, redução significantes na intensidade de bandas de fosfatos de celulose e desaparecimento de bandas de cetonas e ésteres	
Análise elemental	Retenção máxima de fósforo no carvão a ~450°C	

Fonte: Jagtoyen e Derbyshire, 1998.

## 4 CINÉTICA E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

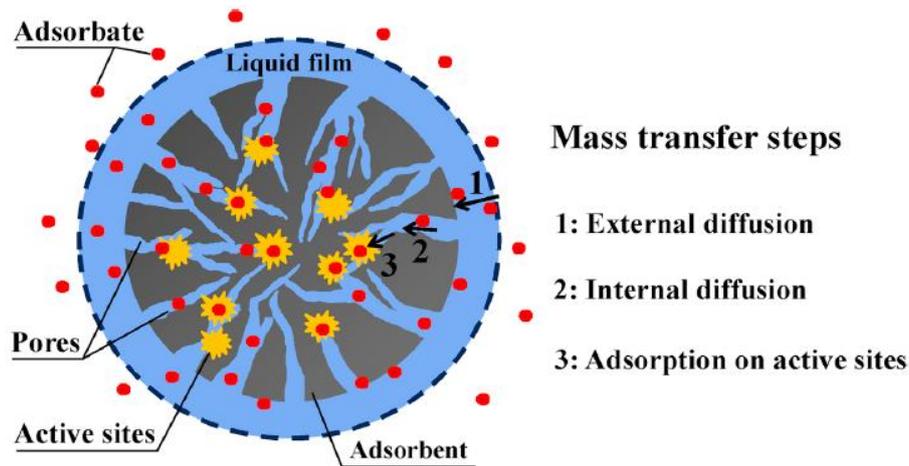
Por ter grande importância, a compreensão sobre o processo de adsorção é objeto de estudo de pesquisadores de diversas áreas. Para isso, a cinética e a termodinâmica são ferramentas de grande importância<sup>1; 3; 4; 34; 35</sup>.

### 4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção ajuda a determinar a velocidade, a taxa, a performance do adsorvente e até a determinar o mecanismo de transferência de massa<sup>1</sup>, através de modelos de cinética difusão intrapartícula e isotermas de adsorção<sup>1; 3; 35</sup>.

A cinética do processo de transferência de massa inclui três etapas, como apresentado na figura 8. A primeira, atribuída à difusão externa, na camada limite e superfície do material. Nessa etapa, a diferença de concentração de adsorbato propriamente em solução, é a força motora que impulsiona o movimento do adsorbato pelo filme líquido que envolve o adsorvente. A segunda etapa, de difusão intrapartícula, que descreve a difusão do adsorbato pelos poros. Findando-se em uma terceira etapa, de adsorção em sítios ativos.

**Figura 8** Etapas do processo de transferência de massa



Fonte: Wang e Guo, *Journal of Hazardous Materials*, 2020.

A literatura apresenta alguns modelos desenvolvidos para descrever o processo cinético de adsorção<sup>1</sup>. A exemplo do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris<sup>91</sup>, e modelos empíricos como o modelo de pseudo-primeira ordem (PFO)<sup>92</sup>, e pseudo-segunda ordem (PSO)<sup>93; 94</sup>.

#### 4.1.1 Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula assume que a etapa de difusão pelos poros (etapa 2, fig. 8) é a etapa lenta do processo adsorptivo. A difusão através do filme líquido e a adsorção em sítios ativos seriam processos instantâneos<sup>1</sup>. Weber e Morris (1963) desenvolveram um modelo para descrever a difusão intrapartícula que resultou na seguinte equação:

$$Q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (1)$$

Em que,  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida em um determinado tempo ( $t$ );  $k_i$  é a constante de velocidade ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) obtida pela inclinação da curva e  $C$  é o coeficiente linear da curva. Se traçando o gráfico de  $Q_t$  vs  $t$ , a reta passar pelo  $(0, 0)$ ,  $C=0$ , o processo de difusão

intrapartícula é a etapa controladora do processo, caso contrário, a adsorção é controlada por mais de uma etapa<sup>91; 95</sup>.

#### 4.1.2 Modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergen em 1898. Sua forma diferencial é descrita pela Eq.2<sup>92</sup>.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2)$$

Integrando a Eq.2, numa condição de  $Q_{t=0} = 0$ , obtém-se:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Em que,  $Q_t$  mantém definição anterior,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade adsortiva no equilíbrio,  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem<sup>92; 95</sup>.

Sua forma linearizada seria:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

Todavia, apesar do uso frequente da Eq.4, traçando o gráfico de  $\ln(Q_e - Q_t)$  vs  $t$ , o processo de linearização pode causar aproximações incorretas para a determinação dos parâmetros  $Q_e$  e  $k_1$ <sup>1</sup>.

A constante de velocidade  $k_1$  é por vezes utilizada para descrever a velocidade ( $R_{PFO}$ ) para o sistema atingir o equilíbrio, mas ela é melhor expressa como uma função de  $k_1$  e  $(Q_e - Q_t)$ , então a velocidade deve ser calculada através da seguinte equação<sup>1</sup>:

$$R_{PFO} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (5)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho et al. 1996, para adsorção de chumbo em turfa. Sua forma diferencial é descrita pela Eq.6<sup>93</sup>.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (6)$$

Integrando a Eq.2, numa condição de  $Q_{t=0} = 0$ , obtém-se:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (7)$$

Em que,  $Q_t$  e  $Q_e$  mantêm definições anteriores e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem<sup>94; 95</sup>.

Sua forma linearizada seria:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

A linearização do modelo PSO muda o peso de  $Q_t$  e introduz erros que levam a cálculos incertos e erros na obtenção de parâmetros do modelo<sup>1</sup>.

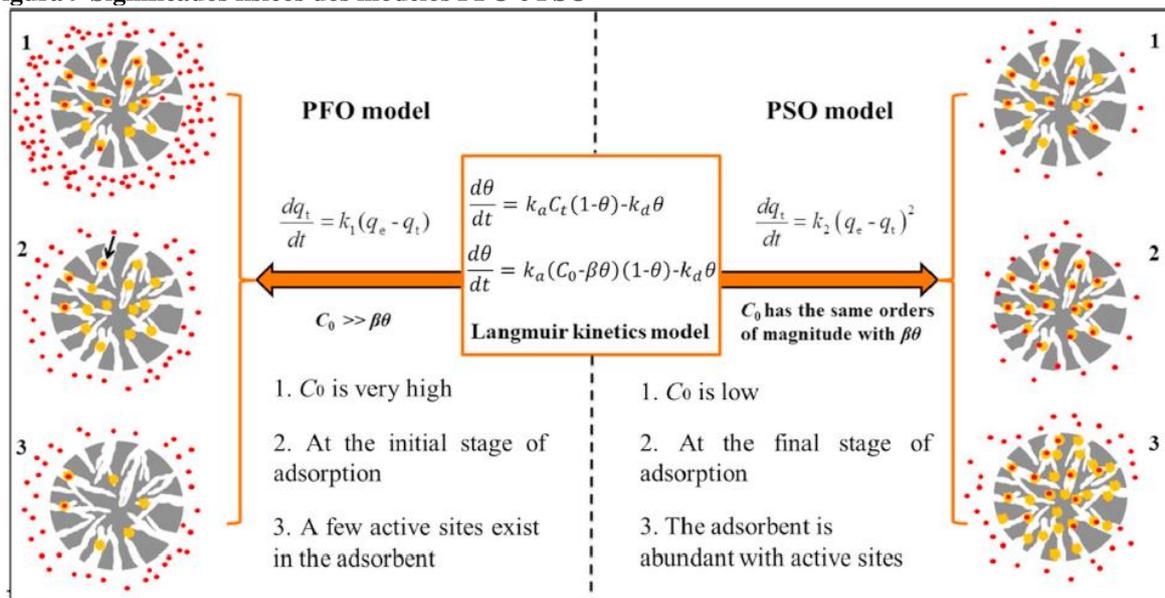
Semelhante ao modelo PFO, a constante de velocidade  $k_2$  é comumente usada para descrever a velocidade para o sistema atingir o equilíbrio. Porém a velocidade ( $R_{PSO}$ ) é melhor expressa como uma função de  $k_2$  e  $(Q_e - Q_t)^2$ , através da seguinte equação<sup>1; 94</sup>:

$$R_{PSO} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (9)$$

Os modelos de pseudo-primeira e -segunda ordem foram considerados modelos puramente empíricos por bastante tempo. Até que pesquisadores como Azizian (2004), e Liu e Shen (2008) buscaram atribuir significado físico aos seus termos através de deduções aos modelos PFO e PSO, partindo-se da equação de Langmuir<sup>96; 97; 98</sup>.

Wang e Guo (2020a) resumiram essas conclusões, comparando também a outros estudos da literatura, concluindo que as evidências apontam para as seguintes hipóteses (Fig. 9):

**Figura 9** Significados físicos dos modelos PFO e PSO



Fonte: Wang e Guo, *Journal of Hazardous Materials*, 2020.

O modelo PFO é seguido quando três condições são satisfeitas, a primeira é que a concentração inicial de adsorbato ( $C_0$ ) deve ser muito alta; a segunda é que a adsorção está em um estado inicial e a terceira é que o adsorvente deve ter poucos sítios ativos<sup>1; 96; 97</sup>.

Opostamente o modelo PSO é seguido quando as três condições são, que a concentração inicial do adsorbato deve ser baixa; a adsorção se encontra em seu estágio final e o adsorvente é rico em sítios ativos<sup>1; 96; 98</sup>.

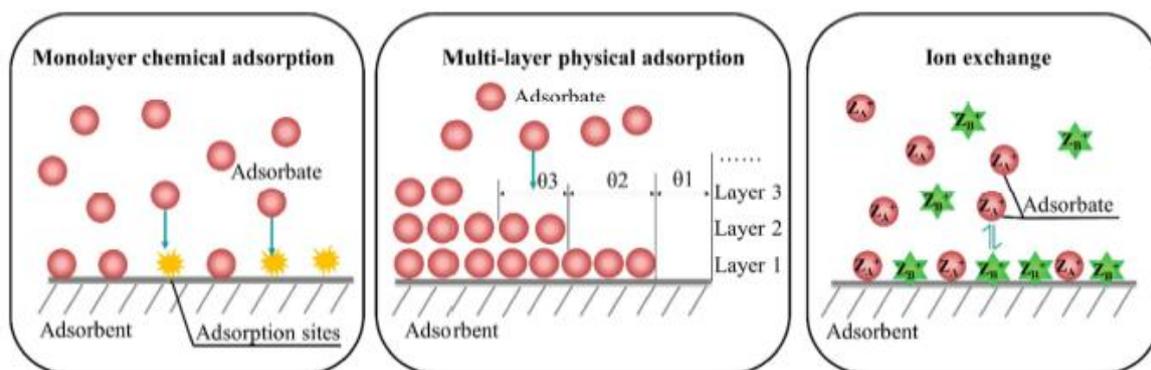
## 4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção desempenham um papel importantíssimo para a determinação do mecanismo de adsorção, através da modelagem dos dados de equilíbrio, com apoio de técnicas de caracterização do adsorvente, antes e após a adsorção<sup>35</sup>.

Isotermas de adsorção também são capazes de descrever e prever a capacidade adsortiva de um material em função da pressão (adsorbato gasoso) ou concentração (adsorbato líquido ou em solução líquida), o que tem grande importância para avaliação da performance do adsorvente<sup>3; 35</sup>.

Existem uma variedade de modelos de isoterma aplicados aos mais diversos sistemas (Fig. 10). Dentre eles têm-se os modelos de Langmuir<sup>99; 100</sup>, Linear (Lei de Henry)<sup>3; 4</sup>, de Freundlich<sup>101; 102</sup>, de Redlich-Peterson (R-P)<sup>103</sup> e de Dubinin-Radushkevich (D-R)<sup>104</sup>.

Figura 10 Os possíveis mecanismos de adsorção



Fonte: Wang e Guo, *Chemosphere*, 2020.

### 4.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos primeiros propostos e mais comumente aplicado a isotermas<sup>3; 35</sup>. No modelo, as taxas de adsorção (Eq.10) e dessorção (Eq.11) são descritas pelas seguintes equações<sup>99; 100</sup>:

$$r_a = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot C_t \quad (10)$$

$$r_d = k_d \cdot \theta \quad (11)$$

Onde  $r_a$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) e  $r_d$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) são velocidades de adsorção e dessorção, respectivamente,  $k_a$  ( $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) e  $k_d$  ( $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) são constantes de velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente,  $\theta$  é a taxa de cobertura dos sítios de adsorção,  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de adsorbato no tempo  $t$ . No equilíbrio  $\theta$  e  $C_t$  são substituídos por  $\theta_e$  e  $C_e$  respectivamente, e as taxas de adsorção e dessorção se igualam ( $r_a=r_d$ ), o que resulta na seguinte equação<sup>35</sup>:

$$\theta_e = \frac{k_a \cdot C_e}{k_d + K_L \cdot C_e} \quad (12)$$

Como  $\theta_e$  é equivalente a  $Q_e/Q_{MAX}$  e por definição  $k_a/k_d=K_L$ , Eq.12 é transformado na forma padrão da equação de Langmuir, Eq.13.

$$Q_e = \frac{Q_{MAX} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (13)$$

Na qual,  $Q_e$  e  $C_e$  são respectivamente, a quantidade adsorvida e concentração, em condições de equilíbrio.  $K_L$  é a constante da capacidade de cobertura da monocamada da isoterma de Langmuir<sup>89</sup>, estando relacionada com a energia de adsorção<sup>38</sup>, e uma medida direta da intensidade do processo de adsorção<sup>36</sup>, e  $Q_{MAX}$  sendo a máxima capacidade adsortiva para formar a monocamada<sup>3; 4</sup>.

O modelo pode ser linearizado em quatro formas<sup>34; 35</sup>:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{MAX}} + \frac{1}{K_L \cdot Q_{MAX}} \quad (14)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \left( \frac{1}{K_L \cdot Q_{MAX}} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{MAX}} \quad (15)$$

$$Q_e = Q_{MAX} - \frac{1}{K_L} \cdot \frac{Q_e}{C_e} \quad (16)$$

$$\frac{Q_e}{C_e} = K_L Q_{MAX} - K_L Q_e \quad (17)$$

Porém a linearização não é recomendada pois pode levar a uma série de erros, como introdução de erro na variável independente e alteração do peso relacionado a cada ponto de dados, levando a diferenças nos valores dos parâmetros ajustados entre versões lineares e não lineares do Modelo Langmuir<sup>34; 35</sup>.

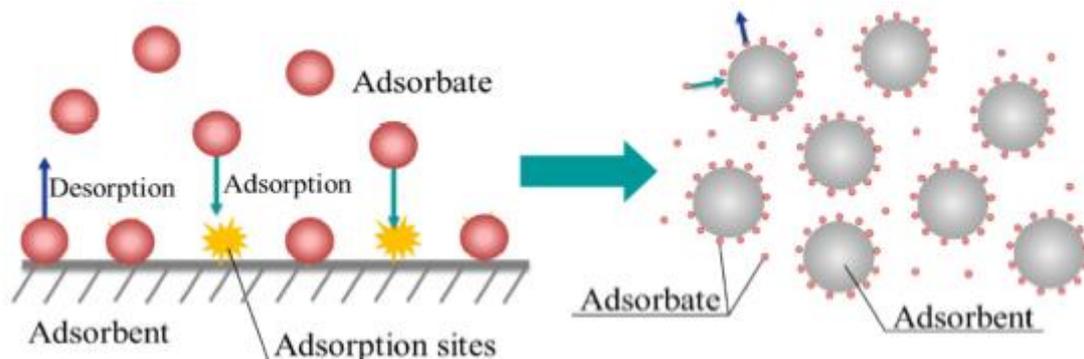
A partir dos parâmetros da equação de Langmuir é possível obter o fator  $R_L$  (parâmetro de equilíbrio ou fator de separação), parâmetro adimensional que indica o modo de adsorção, através da seguinte equação<sup>34; 105</sup>:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (18)$$

O valor  $R_L$  fornece informações sobre o equilíbrio do processo, que pode ser desfavorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ).

Originalmente aplicado a uma adsorção de gases, em superfície sólida, o modelo de Langmuir atua sobre as seguintes suposições: (1) um número fixo de sítios acessíveis estão homogeneamente distribuídos na superfície adsorvente e todos os sítios ativos têm a mesma energia; (2) a adsorção é reversível; (3) uma vez que um adsorbato ocupa um local, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer nesse local; e (4) não há interação entre espécies de adsorbato (adsorção em monocamada, fig. 11)<sup>34; 35; 100</sup>.

**Figura 11 Mecanismo de adsorção revelado pelo Modelo de Isoterma de Langmuir**



Fonte: Wang e Guo, *Chemosphere*, 2020.

#### 4.2.2 Modelo Linear

Baseado no modelo de Langmuir, as velocidades de adsorção e dessorção são descritas pelas Eq.10-11 respectivamente. Se  $\theta \ll 1$  a Eq.10 pode ser simplificada para a Eq.19.

$$r_a = k_a \cdot C_t \quad (19)$$

Que no equilíbrio tem a forma:

$$\theta_e = \frac{k_a}{k_d} \cdot C_e \quad (20)$$

Como  $\theta_e$  é equivalente a  $Q_e/Q_{MAX}$ . Transformando  $Q_{MAX} \cdot k_a/k_d$  em um único parâmetro  $a$ , Eq.20 é transformado na Eq.21: o modelo de isoterma linear, que segue a lei de Henry. É um

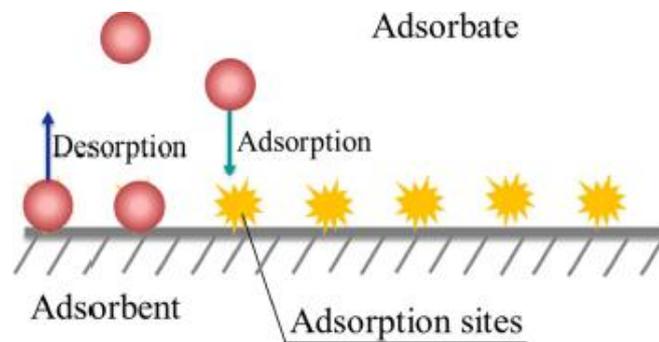
modelo simples de um parâmetro e, considerando um sistema sólido-líquido, tem a seguinte forma<sup>35</sup>:

$$Q_e = K_H \cdot C_e \quad (21)$$

O parâmetro da isoterma é  $K_H$  ( $L \text{ g}^{-1}$ ), a constante de adsorção de Henry, também chamada de coeficiente de partição ou distribuição<sup>3; 34; 35</sup>.

O modelo linear representa a condição em que a taxa de cobertura dos locais de adsorção é lenta (Fig. 12). Os mecanismos dos processos de partição descritos pelo modelos, são comumente referente a adsorção física através de interações eletrostáticas, interações de Van der Waals, ou, interações hidrofóbicas<sup>35; 106</sup>.

**Figura 12 Mecanismo de adsorção revelado pelo modelo linear**



Fonte: Wang e Guo, *Chemosphere*, 2020.

### 4.2.3 Modelo de Freundlich

O Modelo de Freundlich é um dos mais aplicados em sistemas de isoterma, usado para representar uma adsorção não linear<sup>3; 35</sup>. Modelo frequentemente associado a descrição de adsorção em multicamadas (Fig. 10, quadro ao centro)<sup>3; 35</sup>. Sua equação não-linear para aplicações em sistemas aquosos é:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (22)$$

No qual,  $K_F$  ( $L^{1/n} \text{ mg}^{1-1/n} \text{ g}^{-1}$ ) é a constante de afinidade de Freundlich (também referida como constante de potencial de adsorção), relacionada à capacidade adsortiva; e  $n$  é a constante de força de adsorção, relacionada à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície<sup>3; 38</sup>.

A Eq.22 pode ser linearizada da seguinte forma:

$$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (23)$$

Contudo, vide discussão sobre a linearização da Equação de Langmuir, a linearização do Modelo de Freundlich também pode propagar erros e não é recomendada<sup>34; 35</sup>.

O Modelo de Freundlich foi considerado como um modelo empírico, livre de significado físico<sup>35</sup>. Porém, em 1947, Halsey e Taylor, em busca de respostas, derivaram a equação de Freundlich a partir da equação de Langmuir<sup>107</sup>.

No equilíbrio as velocidades de adsorção e dessorção se igualam, sendo elas descritas pelas Eq.10-11 respectivamente, então:

$$\frac{k_a}{k_d} \cdot C_e = \frac{\theta_e}{1-\theta_e} = A_0 \cdot e^{(Q_{max} \cdot \ln \theta_e)/RT} \cdot C_e \quad (24)$$

Em que  $Q_{max}$  é a capacidade adsorptiva máxima e  $A_0$  uma constante<sup>35; 107</sup>. Desse modo, aplicando-se logaritmo neperiano nas duas últimas expressões da Eq.24 obtém-se:

$$\ln \frac{\theta_e}{1-\theta_e} = \ln A_0 \cdot C_e - \frac{Q_{max}}{RT} \ln \theta_e \quad (25)$$

Quando  $\theta_e \approx 0,5$ :

$$\theta_e = A_0 \frac{RT}{Q_{max}} \cdot C_e \frac{RT}{Q_{max}} \quad (26)$$

Por definição  $K_F = A_0 \frac{RT}{Q_{max}}$  e  $n = Q_{max}/RT$ , transformando a Eq.26 na Eq.22. Portanto, pode-se concluir que o modelo de Freundlich descreve uma condição em que a fração coberta da superfície é equivalente a 50% da cobertura no equilíbrio<sup>35</sup>.

#### 4.2.4 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é um modelo empírico. O modelo representa uma forma híbrida dos modelos de Langmuir e Freundlich, portanto pode ser aplicado sobre sistemas de adsorção homogênea ou heterogênea<sup>3; 35; 103</sup>. Sua isoterma, com 3 parâmetros, é descrita pela seguinte equação<sup>35</sup>:

$$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad (27)$$

$K_{RP}$  ( $L \cdot g^{-1}$ ) e  $a_{RP}$  ( $mg \cdot L^{-1}$ )<sup>-g</sup> são constantes e  $g$  é um expoente adimensional cujo valor deve figurar entre 0 e 1<sup>3; 34</sup>. A partir da Eq.27 é possível observar que quando  $g=1$ , equação se assemelha a Eq.13 e, portanto, ao modelo de Langmuir. Quando  $g=0$  ou  $C_e$  se aproxima de 0,

a equação é reduzida ao modelo linear (Eq.21)<sup>34; 35</sup>. Wang e Guo (2020b) afirmam que se  $C_e$  se aproxima do infinito a isoterma R-P se aproxima ao modelo de Freundlich<sup>35</sup>, o que matematicamente é verdade, conforme a seguir.

Outra forma de escrever a Eq.27 é:

$$Q_e = \left( \frac{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}{K_{RP} \cdot C_e} \right)^{-1} \quad (27.1)$$

Que pode ser decomposta em

$$Q_e = \left( \frac{1}{K_{RP} \cdot C_e} + \frac{a_{RP} \cdot C_e^g}{K_{RP} \cdot C_e} \right)^{-1} \quad (27.2)$$

Com  $C_e \rightarrow \infty$  o termo a esquerda tende a 0, então:

$$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{a_{RP} \cdot C_e^g} = \frac{K_{RP}}{a_{RP}} C_e^{(1-g)} \quad (28)$$

Comparando a Eq.28 a Eq.22, infere-se que  $K_{RP}/a_{RP} = K_F$  e  $1/n = 1-g$ .

Ademais, Tran et al. (2017) afirmam que a isoterma do modelo R-P tende ao de Freundlich quando  $K_{RP}$  e  $a_{RP} \gg 1$  e  $g=1$ <sup>34</sup>. Primeiramente, se  $a_{RP} \gg 1$ , então  $1 + a_{RP} C_e^g \approx a_{RP} C_e^g$  e a Eq.27 torna-se a Eq.28, sem necessidade das demais condições.

Contrariamente, quando  $g=1$ ,  $Q_e$  torna-se constante. Associando esse ao  $C_e$  tendendo a infinito (que também resulta na Eq.28), o que indicaria um patamar de condições de equilíbrio alcançadas.

Desse modo, quando  $C_e$  tende ao infinito e  $g=1$ , isoterma de R-P tende a uma isoterma constante e irreversível e quando  $0 < g < 1$  e  $a_{RP} \gg 1$ , a isoterma do modelo R-P aproxima-se ao modelo de Freundlich.

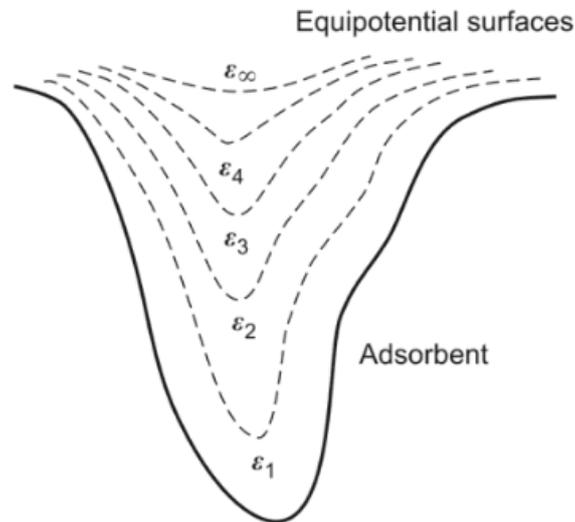
#### 4.2.5 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é um modelo baseado na Teoria do Potencial de Polanyi (ou Teoria do Potencial de Adsorção de Polanyi), que considera que a adsorção pode ser medida através do equilíbrio entre o potencial do adsorbato próximo, e a uma longa distância da superfície do adsorvente<sup>35; 108</sup>.

Para a Teoria do Potencial de adsorção as forças de adsorção atuam nos espaços adjacentes à superfície do adsorvente (Fig.13), sujeitando moléculas de adsorbato na vizinhança a uma

alteração de potencial químico, comparado ao adsorbato somente em solução, essa alteração no potencial químico é representada pelo potencial de adsorção ( $\varepsilon$ )<sup>4; 108</sup>.

**Figura 13** A teoria potencial de Polanyi - Superfícies equipotenciais e preenchimento de volume de poros



**Fonte:** Worch, E. *Adsorption Technology in Water Treatment*. De Gruyter, 2021.

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi proposto como um modelo empírico, inicialmente para representar a adsorção de vapores em adsorventes microporos, se baseando na Teoria de Preenchimento de Microporos de Dubinin. Como dito, é baseado na teoria do Potencial de Polanyi e assume que a distribuição dos poros pelo adsorvente segue uma distribuição Gaussiana de energia<sup>35; 104</sup>. Sua equação não linear está apresentada na Eq. 29 e o potencial de adsorção de acordo com a Eq. 30<sup>4; 109</sup>.

$$Q_e = Q_M \cdot e^{-K_{DR}\varepsilon^2} \quad (29)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{C_s}{C_e}\right) \quad (30)$$

Com  $Q_e$  e  $C_e$  mantendo definições anteriores;  $Q_M$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção de acordo com o modelo D-R; a constante  $K_{DR}$  ( $\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$ ) relaciona-se com a energia livre média de adsorção,  $E$  ( $\text{KJ mol}^{-1}$ ), quando ela é transferida do infinito para a superfície do adsorvente na solução e  $C_s$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a solubilidade do adsorvente<sup>104; 109; 110</sup>. A variação de energia livre de adsorção ( $E$ ) pode então ser calculada por<sup>34; 35; 42</sup>:

$$E = \sqrt{\frac{1}{2K_{DR}}} \quad (31)$$

A linearização de Eq.29 resulta na seguinte equação, comumente utilizada, devido a conveniência do uso num modelo de três parâmetros<sup>34; 35</sup>:

$$\ln(Qe) = \ln(Q_M) - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (32)$$

### 4.3 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Estudos termodinâmicos são uma ferramenta de grande importância para elucidação de mecanismos de adsorção<sup>34</sup>. A termodinâmica é capaz de descrever o estado de um sistema a partir de potenciais termodinâmicos. Um desses potenciais, é a energia livre de Gibbs (G)<sup>4</sup>.

A variação da energia livre de adsorção ( $\Delta G$ ) está relacionada com a constante de equilíbrio e pode ser calculada de acordo com a equação de Gibbs-Helmholtz para isotermas, Eq.33.

$$\Delta G = -RT \ln(K) \quad (33)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin e R é a constante do gás ideal (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). K é a constante de equilíbrio e deve ser adimensional<sup>34</sup>. A relação de  $\Delta G$  com os outros parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e variação de entropia ( $\Delta S$ ) é dada da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (34)$$

As variações de entalpia e entropia podem ser obtidas seguindo modelo de Van't Hoff (Eq.35), obtido a partir da substituição de Eq.33 na Eq.34. Conforme o modelo, os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são obtidos respectivamente a partir da multiplicação de R pelos coeficientes angular e linear do ajuste linear ao gráfico de  $\ln(K)$  pelo inverso da temperatura ( $T^{-1}$ ).

$$\ln(K) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (35)$$

A variação de entropia descreve alterações na desordem do sistema. Comumente, a adsorção é pensada como sendo a imobilização do adsorbato na superfície do adsorvente, o que reduz a desordem do sistema ( $\Delta S_{ads} < 0$ ). Exceções podem ser atribuídas a dissociação durante a adsorção ou por processos de deslocamento, em que mais espécies estão sendo desorvidas do que adsorvidas<sup>4</sup>.

Por sua vez, a extensão variação de entalpia é utilizada para diferenciar entre processos de fisissorção, cujas interações relativamente fracas possuem valores de energia de até 50 KJ mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>, e quimissorção (>50 KJ mol<sup>-1</sup>). Contudo, essa diferenciação é arbitrária, e as fronteiras entre as energias de adsorção física e química são na verdade fluídas, podendo variar<sup>4</sup>.

No entanto, apesar de bem aceita para aplicação em interfaces gás-sólido, qualquer uma dessas suposições pode não atender a uma interface sólido-líquido, pois a quebra das interações solvente-adsorvente e solvente-adsorbato não é considerada quando isso é assumido<sup>42</sup>.

Diferentes constantes de equilíbrio (K) são utilizadas para interpretar o processo de adsorção. Dentre eles está K<sub>C</sub> que é a constante de equilíbrio de adsorção, calculada conforme Eq.36<sup>38; 39; 40</sup>.

$$K_C = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (36)$$

Uma outra constante comumente usada é o coeficiente de partição (K<sub>P</sub>) de Biggar e Cheung (1973). A constante de equilíbrio K<sub>P</sub> pode ser definida pela seguinte equação<sup>111</sup>:

$$K_P = \frac{a_{ads}}{a_e} = \frac{\gamma_{ads} C_{ads}}{\gamma_{ads} C_e} \quad (37)$$

Em que a<sub>ads</sub> e a<sub>e</sub> são as atividades do adsorbato adsorvido e em solução no equilíbrio, respectivamente; γ<sub>ads</sub> e γ<sub>e</sub> são os coeficientes de atividade do adsorbato adsorvido e em solução no equilíbrio, respectivamente; C<sub>ads</sub> representa o balanço de massa do adsorbato que desaparece da solução, sendo adsorvido (C<sub>0</sub>-C<sub>e</sub>), sendo que C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> mantêm definições dadas anteriormente<sup>34</sup>.

Quando a concentração inicial de adsorbato em solução se aproxima de 0, conseqüentemente C<sub>ads</sub>→0 e C<sub>e</sub>→0, assim como a<sub>ads</sub>→0 e a<sub>e</sub>→0. Então, a razão entre os coeficientes de atividade aproximam-se da unidade<sup>111</sup>. Como resultado, a Eq.37 pode ser reescrita como:

$$\lim_{C_{ads} \rightarrow 0} \frac{C_{ads}}{C_e} = \frac{a_{ads}}{a_e} = K_P \quad (38)$$

Dessa forma os valores de K<sub>P</sub> podem ser obtidos a partir da interseção com o eixo vertical, ao traçar-se um gráfico de ln[(C<sub>0</sub>-C<sub>e</sub>)/C<sub>e</sub>] versus C<sub>0</sub>-C<sub>e</sub>, extrapolando C<sub>0</sub>-C<sub>e</sub> a 0<sup>111</sup>. O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) indica o grau de adequação dos dados ao modelo, que é melhor, conforme o valor do coeficiente se aproxima à unidade<sup>34</sup>.

É importante ressaltar que, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) o uso do coeficiente de partição só é apropriado como constante de equilíbrio

termodinâmico quando as concentrações são baixas, assim como conclusões semelhantes podem ser encontradas na literatura<sup>34</sup>.

Baseado no método de Biggar e Cheung, um outro método para obtenção de uma constante de equilíbrio foi proposto por Khan e Singh (1987), com seu coeficiente de distribuição ( $K_D$ )<sup>22; 41</sup>. Como esperado, a resolução é similar ao descrito com relação ao  $K_P$  (Eq.37-38), substituindo  $C_{ads}$  por  $Q_e$ , de modo que  $K_D$  pode então ser definido como<sup>34; 112</sup>:

$$K_D = \lim_{Q_e \rightarrow 0} \frac{Q_e}{C_e} \quad (39)$$

Dessa forma,  $K_D$  pode ser obtido a partir da interseção com o eixo vertical, ao traçar-se um gráfico de  $\ln[(Q_e)/C_e]$  versus  $C_e$ , extrapolando  $C_e$  a 0<sup>112</sup>. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) indica o grau de adequação dos dados ao modelo, que é melhor, conforme o valor do coeficiente se aproxima à unidade<sup>34</sup>. Similar ao coeficiente de partição, o coeficiente de distribuição melhor se adequa ao uso como constante de equilíbrio termodinâmico quando as concentrações são baixas<sup>34</sup>.

Devido a similaridade entre as Eq.39 e Eq.21, a constante de Henry também é chamada de coeficiente de distribuição. Apesar de comumente utilizado na literatura,  $K_D$  é uma constante que possui unidades ( $L g^{-1}$ ), derivadas das unidades de  $Q_e$  ( $mg g^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $mg L^{-1}$ ), o que a torna inadequada para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos (Eq.33 e Eq. )<sup>34</sup>.

Além disso, o uso do  $K_L$  de Langmuir com diferentes unidades é utilizado na literatura para obtenção dos parâmetros termodinâmicos<sup>36; 37</sup>. As unidades de  $K_L$  levam a resultados  $\Delta G$  muito distinguíveis entre si e como discutido anteriormente, uma constante de equilíbrio com unidades não se adequa a Eq.33<sup>34</sup>.

Por essa razão, há um esforço de pesquisadores na busca de uma devida correção. Milonjić (2007) propõe a utilização do conhecido número de mols de água por litro de solução ( $55,5 mol L^{-1}$ ) como correção para unidades de  $K^{113}$ . Tran et al. (2017) ainda compilam a evolução desde os estudos de Milonjić até o momento de sua publicação, apresentando a seguinte correção para  $K_L$ , proposta por Zhou e Zhou (2014), em unidades de  $L mg^{-1}$  <sup>34; 114</sup>:

$$K = M_w * 55,5 * 1000 * K_L \quad (40)$$

$M_w$  sendo a massa molar do adsorbato. A correção de  $K_L$  em unidades de  $L mmol^{-1}$ , é similar, porém a multiplicação pela  $M_w$  é dispensada.

Por fim, Tran et al (2017) também apresentam uma correção proposta na literatura, para o uso da constante de Freundlich de forma a eliminar as unidades, que consiste em multiplicá-la por  $\frac{d}{1000} * (\frac{10^6}{d})^{1-n}$ ; com d sendo a densidade da água pura ( $\sim 1 \text{ g mL}^{-1}$ )<sup>34</sup>.

Para que o uso de  $K_L$  e  $K_F$  (com ou sem correções) seja adequado, é recomendado que o ajuste ao modelo de Van't Hoff (Eq.35), obtenha  $R^2 > 0,90$  e os dados experimentais das isotermas de adsorção devem ter uma boa adequação aos respectivos modelos dos quais originam-se as constantes<sup>34</sup>.

## 5 PERSPECTIVAS

Montagner et al (2019) trazem uma observação importante sobre o contexto do tratamento de água no Brasil<sup>11</sup>:

No cenário brasileiro, o termo água de reuso tem um significado subjacente, que é o clássico água de reuso indireto e não planejado. Hoje em dia, as bacias hidrográficas são utilizadas para resolver as demandas de abastecimento de uma região em detrimento de outra. Um corpo de água é usado como fonte de água para uma cidade, que também lança seu esgoto rio abaixo (principalmente esgoto não tratado). Além disso, rio abaixo, outra cidade utiliza o mesmo rio para abastecer a sua população com água potável. Como resultado, algumas cidades enfrentam o desafio de obter uma estação de tratamento de água potável (ETAP) destinada ao tratamento de águas superficiais que, na verdade, tenha que tratar a água com a qualidade da água de esgoto. (Montagner et al, 2019, p. 627)

A remoção do BPA durante o tratamento de água e esgoto seria benéfica para o ecossistema costeiro, bem como para os seres humanos e a fauna marinha<sup>43</sup>. Assim, este trabalho visa utilizar biomassa local, serapilheira (biomassa abundante, de baixo custo e de ocorrência natural) de manguezais da Baía de Todos os Santos, que foram desviadas de seu ecossistema natural até centros urbanos próximos, para produzir *hydrochars* ativados, visando facilitar a implantação de tecnologias baratas e de fácil acesso para o tratamento de água, agora com foco no estudo da remoção do bisfenol-A.

O desenvolvimento de materiais de baixo custo para melhorar o tratamento da qualidade da água está direta ou indiretamente relacionado a alguns Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU<sup>115; 116</sup>. Esses são o ODS n.3 com a redução da incidência de doenças para todas as idades, o ODS n.6 sobre a garantia de água limpa e saneamento e o ODS n.14 sobre conservação e uso sustentável dos oceanos, mares e recursos marinhos<sup>115; 116</sup>.

### **CAPITULO 3**

## **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE *HYDROCHARS* ATIVADOS POR $H_3PO_4$ APLICADOS NA REMOÇÃO DE BISFENOL-A**

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 COLETA E TRATAMENTO DA SERRAPILHEIRA

A serrapilheira foi coletada em manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, em regiões urbanas costeiras, fazendo parte da coleta urbana de resíduos sólidos. Essas mesmas biomassas são encontradas em regiões urbanas costeiras, fazendo parte da coleta urbana de resíduos sólidos. Toda a biomassa foi lavada com água deionizada, cortada em pequenos pedaços e colocada para secar em estufa de circulação e renovação de ar, TECNAL (TE-394/2) a 105°C por um período de 72h. Após a secagem, a biomassa foi moída em moinho wiley TECNAL (TE-650/1) e peneirada na faixa de 100-35 mesh (0,149-0,500 mm). Este procedimento foi realizado separando os ramos (Fig. 14a) das folhas (Fig. 14b). Foi observado uma proporção de massa igual aproximadamente a 1,8:1 (galhos:folhas; Fig. 14c), esses materiais foram misturados e utilizados em todo o trabalho.

**Figura 14.** Galhos (a) e folhas (b) da serrapilheira secos e fragmentados, (c) serrapilheira triturada em tamanho de partícula 0,149-0,500 mm



### 6.2 CARACTERIZAÇÃO DA SERRAPILHEIRA

#### 6.2.1 Composição de macrocomponentes

A avaliação dos macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina) foi realizada pela deconvolução dos perfis térmicos de desvolatilização obtidos por análise termogravimétrica em equipamento DTG-60H, Shimadzu, sob vazão volumétrica de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e razão de aquecimento ( $\beta$ ) de 10°C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente a 1000°C, com permanência de 30 min a 105°C para perda de umidade.

### 6.2.2 Análises imediatas

As análises imediatas foram realizadas seguindo o Método de Teste Padrão da *American Society for Testing and Materials* (ASTM): ASTM-E1131 para Análise de Composição por Termogravimetria<sup>117</sup>, utilizando um equipamento DTG-60H, Shimadzu, em condições dinâmicas, na faixa de 25-600°C sob atmosfera de N<sub>2</sub>, com vazão volumétrica de 100 mL min<sup>-1</sup>,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Quando a temperatura passou para a faixa de 600-1000°C, a atmosfera era composta por 50 mL min<sup>-1</sup> do fluxo de nitrogênio e 50 mL min<sup>-1</sup> fluxo de ar sintético, mantendo-se a taxa de aquecimento. Houve também uma permanência de 30 min a 105°C, para perda de umidade.

### 6.2.3 Composição inorgânica

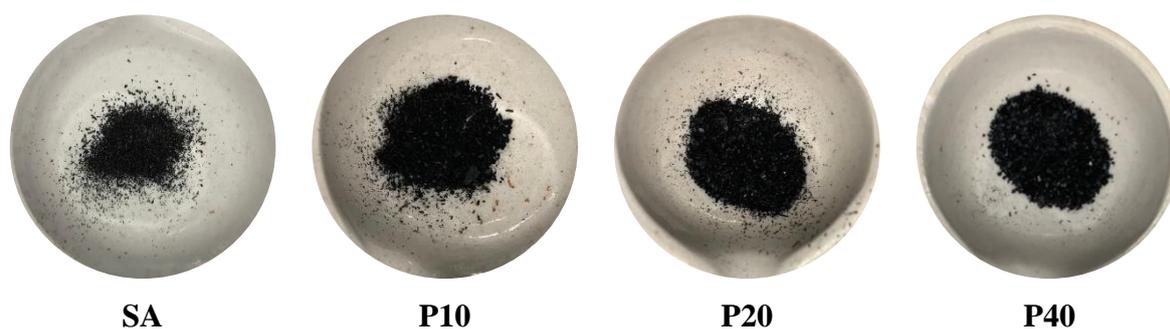
O conteúdo inorgânico foi avaliado usando um espectrômetro de raios X com dispersão de energia, EDX-720 Shimadzu, usando o método quali-quantitativo para obter a porcentagem de óxidos e verificar como eles estão distribuídos na biomassa.

## 6.3 PREPARO DOS *HYDROCHARS*

A carbonização hidrotérmica ocorreu com 15g da biomassa colocadas em autoclave internamente revestida com teflon. Em seguida, adicionou-se 60mL de solução de ácido fosfórico (10, 20 e 40% m/v), misturando lentamente. A autoclave foi colocada em uma mufla Q-318S24, QUIMIS a 200°C por 2h. Os *hydrochars* produzidos foram secos em estufa a 105°C por 72h, sendo homogeneizados a cada 24h. Em seguida, foi realizado tratamento térmico a seco (800°C, 2h) em forno tubular EDG10P-S, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 150 mL min<sup>-1</sup> e  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Os materiais finais foram neutralizados (pH em solução ~7) e lavados com água destilada quente (~80°C) até a completa remoção de fosfato residual, identificado por testes com soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e molibdato de amônio (3 mol L<sup>-1</sup>)<sup>118</sup>. Os materiais resultantes foram denominados P10, P20 e P40 (respectivamente às concentrações de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> utilizadas no tratamento hidrotérmico). *Hydrochars* sem ativação (SA), também foram produzidos e usados como material de referência (Fig. 15).

**Figura 15. Aspecto macroscópico dos *hydrochars* produzidos**



## **6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS *HYDROCHARS* ATIVADOS**

### **6.4.1 Caracterização textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas em um equipamento ASAP 2020, Micromeritics, na faixa de  $10^{-5} < P/P_0 < 0,99$ . Os materiais foram previamente desgaseificados (350°C, vácuo de 5 mmHg, 10h). Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> e dados de distribuição de poros foram obtidos pela teoria do funcional da densidade com correção não local (NLDFT). As áreas específicas BET foram obtidas através de isotermas de N<sub>2</sub>, obtidas na faixa de  $0,05 < P/P_0 < 0,3$ , e as áreas de microporos foram calculadas pela equação de Dubinin-Astakhov. A distribuição do tamanho dos poros foi calculada pelo método NLDFT para poros em forma de fenda.

### **6.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias, as quais permitem a avaliação da morfologia dos materiais foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (S-3400N, Hitachi), sem metalização da amostra, em magnificações de 1K e 5K.

### **6.4.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os grupos funcionais superficiais dos *hydrochars* foram avaliados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, em equipamento FTIR (Spectrum 400, Perkim Elmer), entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> e a massa dos *hydrochars* utilizada nas leituras foi de 10 mg. Os materiais e o KBr foram previamente secos em estufa, a 105°C, para reduzir a interferência das moléculas de água.

## 6.5 TESTES DE REMOÇÃO DE BISFENOL-A

O processo de adsorção de BPA foi acompanhado por espectroscopia eletrônica de absorção na região UV/visível, em equipamento Shimadzu, UV1650-PC. Foram construídas duas curvas de calibração, uma para leitura de baixas concentrações de BPA em 226 nm (1, 5, 10, 15, 30 e 50 mg L<sup>-1</sup>) e outra em 276 nm (1; 5; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 100; 125 e 150 mg L<sup>-1</sup>) para leitura das demais concentrações. A primeira utilizada para a leitura das soluções pós-adsorção e a segunda para as soluções prévias.

Os adsorventes produzidos foram avaliados frente a 20mL de solução de BPA em frascos de Erlenmeyer (125mL), agitados a 230 rpm em agitador termostatizado, Marconi MA-420, mantido a 25°C. Após cada experimento, as soluções foram filtradas por gravidade usando papel de filtro de fibra de vidro. A concentração final das soluções foi analisada por espectroscopia UV/Vis. Inicialmente, foi estudada o efeito da massa dos adsorventes P10, P20 e P40 (3; 5; 10; 15; 25; 50; 75; 100 mg), frente a solução de BPA ~60 mg L<sup>-1</sup>, para um tempo de 24h de adsorção. Os pHs das soluções pós-adsorção também foram medidos em um medidor de pH, Quimis. O tempo de adsorção foi avaliado por: 15; 30; 60; 120; 240; 360; 1080 e 1440 min, mantendo 25 mg do P20 e 60 mg L<sup>-1</sup> de BPA (~60 mg L<sup>-1</sup>).

A influência da concentração inicial de BPA ([BPA]<sub>0</sub> ou C<sub>0</sub>) na adsorção foi estudada variando [BPA] de ~3; 6; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 105; 120; 135; 150 mg L<sup>-1</sup>, mantendo 25 mg de P20 fixo e tempo de adsorção de 6 horas, realizado a 25°C. Todos os dados foram obtidos em duplicata. Ao final, os percentuais de remoção foram calculados da seguinte forma:

$$Removal(\%) = \frac{C_f - C_0}{C_0} \times 100 \quad (41)$$

## 6.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Para a construção da isoterma de adsorção de BPA, os dados do estudo de variação de [BPA]<sub>0</sub>, foram convertidos para concentração de equilíbrio (C<sub>e</sub>) e quantidade adsorvida de equilíbrio (Q<sub>e</sub>), conforme o seguinte:

$$Q = \frac{([BPA]_0 - C_e) * V}{m} \quad (42)$$

Na equação (2) Q representa Q<sub>e</sub> e Q<sub>t</sub>. Os valores de C<sub>e</sub> foram obtidos através da equação da curva de calibração. [BPA]<sub>0</sub> é a concentração inicial de BPA, V é o volume utilizado nos experimentos e m é a massa dos ACs.

Foram construídas isotermas às quais foram aplicados ajustes não lineares das equações de Langmuir (Eq.13), Freundlich (Eq.22)<sup>4; 100; 102</sup>.

$$Q_e = \frac{Q_{MAX} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (13)$$

Sendo  $Q_e$  e  $C_e$  mantêm definições anteriores.  $K_L$  é a constante da capacidade de cobertura da monocamada da isoterma de Langmuir<sup>89</sup>, estando relacionada com a energia de adsorção<sup>38</sup>, e uma medida direta da intensidade do processo de adsorção<sup>36</sup> e  $Q_{MAX}$  sendo a máxima capacidade adsortiva para formar a monocamada.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (22)$$

$K_F$  é a constante de afinidade de Freundlich, relacionada à capacidade adsortiva, e a constante  $n$  está relacionada à intensidade de adsorção e heterogeneidade da superfície<sup>38</sup>.

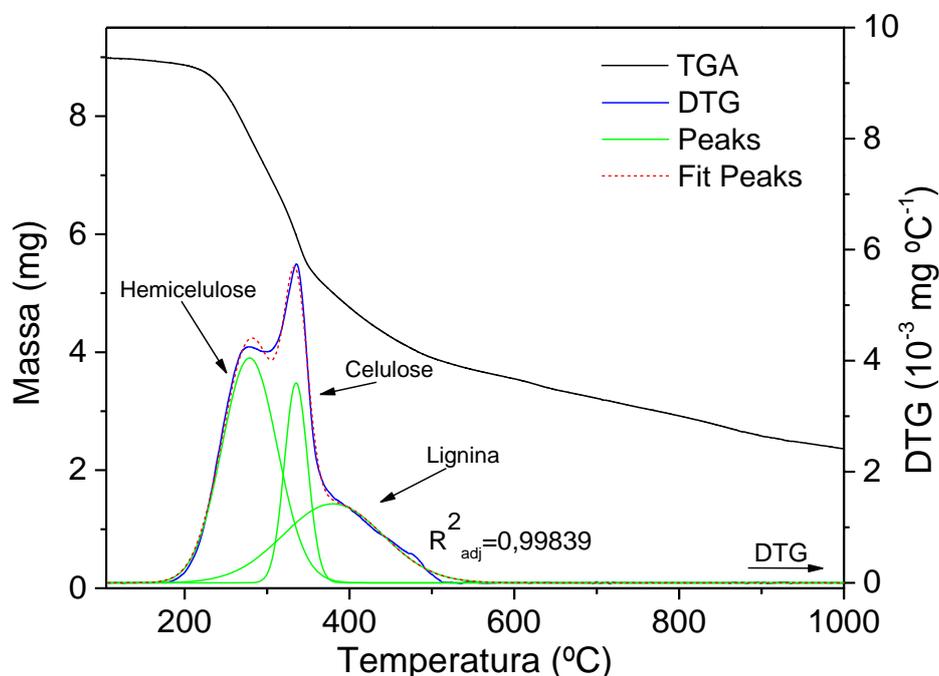
## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 CARACTERIZAÇÃO DA SERRAPILHEIRA

#### 7.1.1 Composição de macrocomponentes

O perfil de decomposição térmica da biomassa (base seca) em atmosfera de nitrogênio, a derivada da curva térmica e sua deconvolução, está presente na Figura 16.

Figura 16. Perfil termogravimétrico e deconvolução da derivada da análise térmica em N<sub>2</sub> da biomassa serapilheira em base seca



O perfil térmico da biomassa apresenta estabilidade térmica até 180°C, com o aumento da temperatura ocorre uma perda de massa de 60% entre 180-600°C que corresponde à decomposição por volatilização dos macrocomponentes, hemicelulose, celulose e lignina. O artifício matemático da deconvolução foi utilizado para melhor definir esses eventos térmicos. Assim, foi evidenciado o evento de decomposição relacionado à hemicelulose entre 160-400°C, outro evento a 280-400°C atribuído à celulose e um terceiro evento relacionado à lignina a 200-600°C.

Ghafar e Zailani (2018) usando biomassa de madeira de manguezal, através da análise sem deconvolução da curva DTG, determinaram faixas de decomposição da hemicelulose em 180-280°C e da celulose a 280-460°C, sendo esta última mais semelhante aos resultados aqui

obtidos enquanto a primeira é encerrada em uma menor temperatura<sup>119</sup>. A coerência das faixas de decomposição pode ser confirmada por Díez et al. (2020), que em seus estudos sobre a decomposição destes macrocomponentes em diferentes biomassas, afirmam que a hemicelulose se decompõe normalmente na faixa de 200-350°C, a celulose em 250-400°C. Enquanto a lignina é descrita possuindo uma ampla faixa de temperatura de decomposição, entre 150-1000°C<sup>120</sup>.

A composição estimada e relativa dos componentes lignocelulósicos por volatilização obtida pela área das gaussianas dos macrocomponentes da biomassa foi de 49,55% de hemicelulose, 18,56% de celulose e 31,89% de lignina. O teor de lignina sendo similar ao de biomassas de madeira dura, como álamo e salgueiro (22,48 e 28,49%), obtidos a partir de um método similar, porém sem a permanência a 105°C para perda de umidade e  $\beta=5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ <sup>120</sup>. A avaliação do teor de lignina é importante devido sua alta influencia na formação do carbono fixo (FC)<sup>39; 121</sup>, indicando que a serapilheira é um bom precursor para a produção de carvões.

No entanto, mais estudos devem ser realizados para investigar se os benefícios do uso de materiais derivados de serapilheira no tratamento aquoso compensariam a extração desse recurso natural local. Ainda assim, a metodologia descrita neste trabalho seria facilmente aplicável utilizando outra biomassa, sem perder seu propósito.

### 7.1.2 Análises imediatas

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise imediata obtidos seguindo o método ASTM-E1131.

**Tabela 5. Resultados da análise imediata da serapilheira aplicando a norma ASTM-E1131**

Componente	Temperatura	
	(°C)	Montante (%)
Voláteis	106-600	61,72
Carbono Fixo	600-950	32,53
Cinzas	950	5,75

A análise imediata foi realizada de acordo com as normas ASTM-E1131, utilizando uma única etapa de análise termogravimétrica, Fig. P1 (Apêndice). A serrapilheira apresentou boa quantidade de voláteis, baixo teor de cinzas e o teor de carbono fixo observado é semelhante ao teor normalmente encontrado em biomassas precursoras de carvão ativado, 13%-40%<sup>122; 123;</sup>

<sup>124</sup>.

Resultados obtidos por Said et al. (2014) para conteúdo volátil, usando o método padrão ASTM-D3172 (73,5%) e para conteúdo de cinzas (7,0%), usando biomassa de manguezais, estão próximos dos resultados obtidos neste estudo. Diferentemente, os valores de carbono fixo obtidos pelos referidos autores (12,0%) foram mais distantes, sendo inferiores aos valores de FC aqui obtidos<sup>125</sup>. O que pode levar a um AC com alto teor de FC e, conseqüentemente, boa estabilidade térmica<sup>121</sup>.

### 7.1.3 Composição inorgânica

A Tabela 6 mostra o teor de compostos inorgânicos presentes na serapilheira corrigidos e expressos como óxidos pelos resultados da análise térmica usando a metodologia ASTM-E1131.

**Tabela 6. Composição inorgânica semiquantitativa na serapilheira por EDX e porcentagem corrigida por análise térmica**

Óxido	Porcentagem obtida por EDX (%)	Porcentagem corrigida pela ASTM-E1131 (%)
CaO	26,59	1,53
SiO <sub>2</sub>	16,56	0,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,99	0,86
Cl	13,06	0,75
SO <sub>3</sub>	9,34	0,54
MgO	8,14	0,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,88	0,40
K <sub>2</sub> O	2,11	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,96	0,06
ZnO	0,35	0,02
SrO	0,31	0,02
MnO	0,25	0,01
CuO	0,23	0,01
Br	0,22	0,01

A composição inorgânica majoritária da biomassa é de CaO (1,53%) característica comum da biomassa lignocelulósica<sup>126; 127</sup>, que pode ser potencializada pela presença de resíduos de crustáceos que se depositam na vegetação. Valores elevados para cálcio (~1,84%) também foram observados nos estudos de Renato de Almeida (2001) por meio de espectrofotometria de absorção atômica em serrapilheira coletada no manguezal do Canal da Passagem (ES-BR). Mencionando que é comum que o teor de cálcio aumente gradativamente no processo de

maturação foliar, atingindo valores como os encontrados na serapilheira<sup>128</sup>. Os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,95 e 0,40% respectivamente) encontrados são característicos da biomassa e podem ser influenciados por resíduos argilosos do manguezal que impregnam a superfície da serapilheira. Fe, Al, Zn, Mn e Cu presentes na serapilheira podem ser provenientes do intemperismo das rochas<sup>128</sup>. Fe, Zn, Mn e Cu também podem vir do solo<sup>129</sup>. O teor de cloro (0,75%) está relacionado à salinidade do mar, principalmente ao NaCl, o sódio não foi apresentado por estar fora do limite de detecção do EDX utilizado.

## 7.2 PREPARO DOS *HYDROCHARS*

A Tabela 7 mostra o rendimento, em porcentagem em massa, de carvão ativado após a pirólise a seco sobre a massa de biomassa antes de todo o procedimento. Nesta etapa, o fluxo de nitrogênio arrasta os voláteis formados e impede a entrada de gás oxigênio no reator, o que provocaria a combustão do carvão. Ademais, a atmosfera inerte favorece o processo de formação de estruturas aromáticas no material, também sob a influência do ácido fosfórico, maximizando o rendimento do carvão e o desenvolvimento da porosidade no produto<sup>130</sup>.

**Tabela 7. Rendimento da pirólise de diferentes materiais**

Código	Agente ativante	Razão de impregnação*	Seco tempo de pirólise (min)	Rendimento (%)
SA	-----	-----	120	15,98
P10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,4	120	55,14
P20	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,8	120	48,42
P40	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,6	120	39,64

\*Em massa de agente ativante dividido por massa de biomassa

A serrapilheira tem um rendimento na produção de *hydrochar*, sem a presença de um agente ativante, de 15,98%. O rendimento da produção dos materiais ativados aumenta consideravelmente, sendo o maior valor para o material P10 com 55,14%. Esse fato pode ser explicado pelas reações entre o ácido fosfórico e a biomassa, como desidratação e quebra de ligações, que podem ocorrer em baixas temperaturas (o que é iniciado no tratamento hidrotérmico<sup>90</sup>), seguida da redistribuição dos biopolímeros pelo material lignocelulósico, por meio de reações de reticulação (aumentando o caráter aromático) e formação de ligações fosfato e polifosfato entre os fragmentos de biomassa. Convertendo matéria que outrora volatilizaria (principalmente celulose e hemicelulose) em material carbonáceo fixo, aumentando o rendimento da pirólise<sup>81; 82; 131</sup>.

Comparados entre si, o rendimento do carvão ativado diminui com o aumento da concentração do agente ativante, possivelmente devido à maior liberação de material volátil contendo carbono (como CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub><sup>82; 84</sup>) à medida que a biomassa é exposta a maiores concentrações de ácido<sup>78; 80</sup>, indicando que elevadas concentrações afetam a estabilidade do material formado ou dificulta sua formação durante o tratamento térmico.

Os valores obtidos neste trabalho foram comparados com resultados encontrados na literatura sobre a produção de carvões ativados a partir de diferentes biomassas de madeira impregnadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Rendimentos obtidos por Danish et al. (2018), 48,36%, na relação de impregnação de 0,5 (massa de ativante/massa de biomassa), são próximos aos obtidos na relação de 0,8 neste estudo, mas inferiores aos obtidos na relação de 0,4<sup>132</sup>. Awe et al. (2020) utilizando serapilheira de *Vitis vinifera* em uma relação de impregnação de 0,4 ativante:biomassa, obtém um rendimento de 58,40%, comparável ao obtido para P10<sup>133</sup>.

Heidarinejad et al. (2020) trazem em artigo de revisão uma compilação de resultados que mostram rendimentos de carvões ativados por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, derivados de diferentes biomassas, em razões de impregnação entre 0,4 e 3,0, que obtêm rendimentos (26-56%) comparáveis aos rendimentos obtidos neste estudo<sup>6</sup>. Com apenas o rendimento obtido por Moreno-Barbosa et al. (2013) na produção de carvões derivados de nozes, com razão de impregnação (RI) de 2,0 (80%), consideravelmente superior aos obtidos neste trabalho<sup>134</sup>. Em todos os estudos discutidos neste parágrafo, as temperaturas de pirólise estiveram entre 300-600°C.

Utilizando uma proporção H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:biomassa de 1:1, para ativação, Naganathan et al. (2021) obtiveram um rendimento de 64,3% produzindo carvões ativados a partir de resíduos de café, o rendimento mais alto pode ser explicado pelos menores tempo e temperatura de pirólise<sup>30</sup>. Já Chatir et al. (2022), a partir da casca de noz de argão, obtiveram rendimentos comparáveis (42-50%) na produção de *hydrochars* ativados por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, em razões de impregnação de 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1 e temperaturas de pirólise de 400 e 500°C<sup>24</sup>.

O menor rendimento do material SA é um dos fatores para a escolha de *hydrochars* ativados para aplicação, por aproveitarem mais do resíduo de biomassa. A comparação com a literatura indica que a produção de *hydrochars* ativados por ácido fosfórico a partir de serrapilheira é promissora, devido a obtenção de bons rendimentos.

## 7.3 CARACTERIZAÇÃO DOS *HYDROCHARS* ATIVADOS

### 7.3.1 Caracterização morfológica por MEV

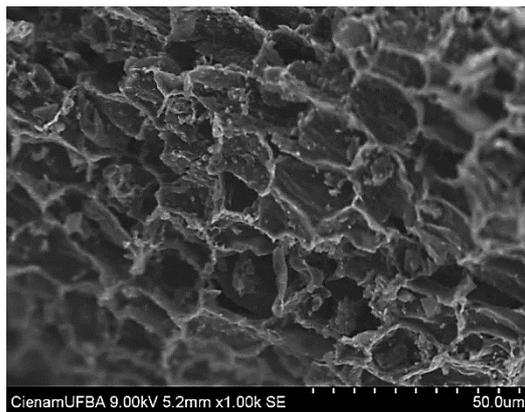
A Fig. 17 mostra imagens de MEV do *hydrochar* sem ativação (SA) e *hydrochars* ativados (P10, P20 e P40). A amostra sem ativação (SA) tem uma morfologia irregular, formada por grandes cavidades rasas.

A comparação mostra que a ativação com ácido fosfórico provocou a decomposição de parte dos macrocomponentes formando em todos os materiais ativados (P10, P20 e P40), grandes cavidades abertas e profundas, semelhantes a tubos agrupados em paralelo.

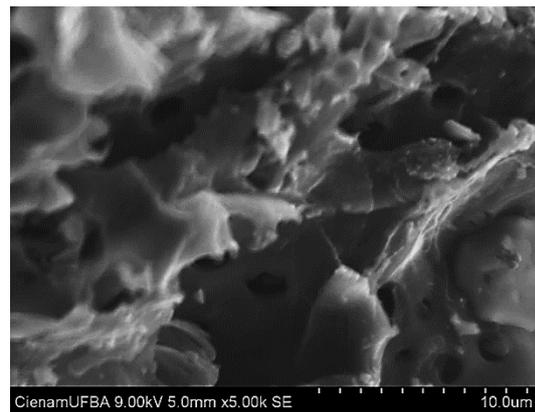
As reações de desidratação catalisadas por ácido podem explicar o aparecimento de mais e maiores cavidades nos *hydrochars* ativados, em comparação com as observadas nas imagens do SA<sup>135; 136</sup>. Badri et al. (2018) chegaram a observações semelhantes, afirmando que a decomposição da matéria orgânica pelo ácido fosfórico facilita a liberação de voláteis e o desenvolvimento de cavidades<sup>137</sup>.

O aumento da razão de impregnação parece indicar um aumento da espessura da parede do poro, como pode ser visto nas imagens com magnificação de 5K (Fig. 17). Esse fato está relacionado à capacidade do ácido fosfórico de reagir com o material lignocelulósico e formar ligações com fosfatos e polifosfatos que conectam fragmentos de biopolímeros, espessando suas paredes<sup>82</sup>. Outros estudos também mostram que a ativação com ácido fosfórico aumenta a rugosidade dos *hydrochars*<sup>30; 36; 90</sup>.

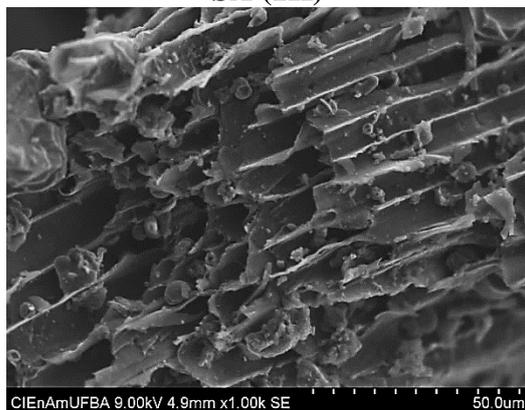
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de carvões ativados em magnificações de 1 e 5 K



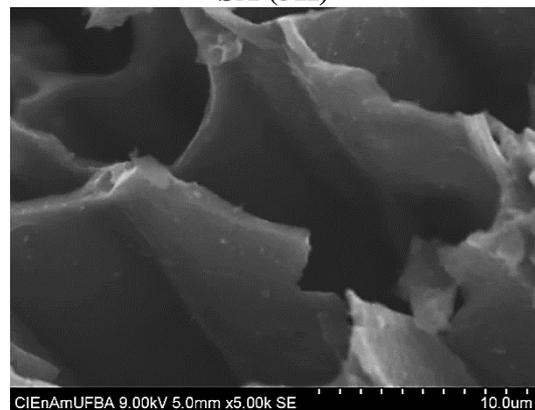
**SA (1K)**



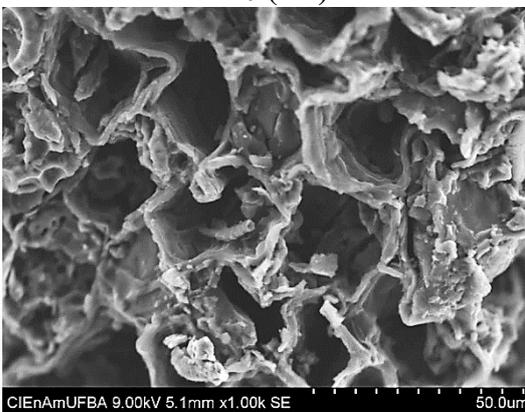
**SA (5K)**



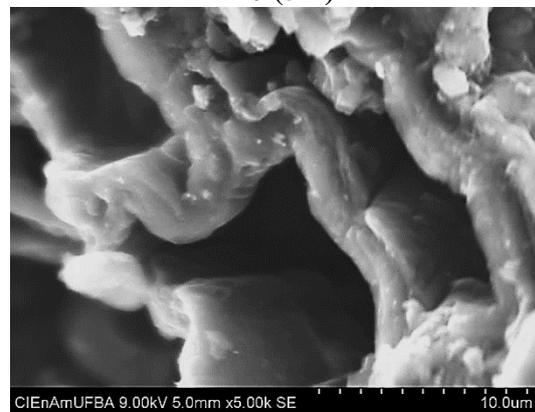
**P10 (1K)**



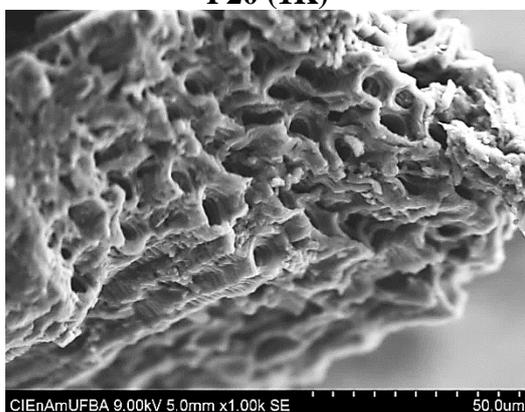
**P10 (5K)**



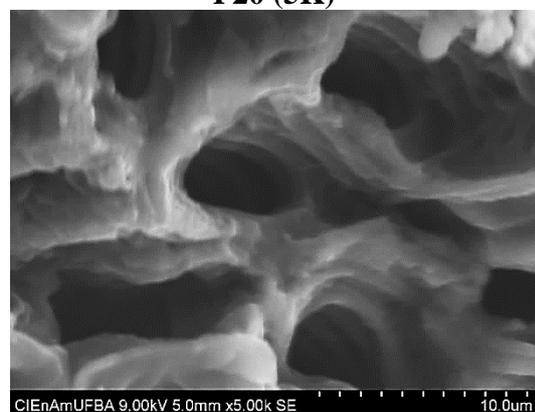
**P20 (1K)**



**P20 (5K)**



**P40 (1K)**



**P40 (5K)**

### 7.3.2 Caracterização textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

As Figura 18 e a Tabela 8 mostram as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, distribuição de poros por NLDFT e dados de análise textural dos materiais produzidos.

A Figura 18a mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos hydrochars. As isotermas apresentam uma forte adsorção de nitrogênio em baixas pressões  $P/P_0$ , indicando a presença de microporos. As isotermas dos materiais SA e P10 apresentam o aparecimento do ponto B (o início da seção mais linear da curva).

Essa ortogonalidade mais acentuada geralmente corresponde a formação de uma monocamada completa. A menor ortogonalidade dessa região encontrada nas isotermas P20 e P40 indicam que o preenchimento da monocamada ainda ocorre simultaneamente ao preenchimento das multicamadas, associada a presença de mesoporos<sup>138</sup>. Isso está de acordo com os dados da tabela 8.

O aumento da pressão relativa causa uma leve inclinação no ramo de adsorção até  $P/P_0=0,8$ ; causado pela adsorção em poros maiores que 4nm. Logo após a adsorção tende ao infinito, em pressões relativas próximas a  $P/P_0=1,0$ ; devido ao fenômeno de condensação capilar.

Dessa forma, as isotermas podem ser classificadas como do tipo I (SA, P10), de materiais majoritariamente microporosos, em transição para o tipo IV (P20, P40), característica de materiais ricos em microporos e com presença de mesoporos<sup>138</sup>, de acordo com o observado na distribuição de poros da figura 18b e tabela 8.

Durante o processo de dessorção, observa-se o fenômeno de histerese, indicando que a dessorção ocorreu por um caminho diferente da adsorção, atribuído à metaestabilidade da adsorção e/ou efeito de rede<sup>138</sup>. Esse desvio entre as isotermas de adsorção e dessorção indica a presença de poros em forma de fenda, já apontados em materiais ativados por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>38; 139</sup>.

As histereses podem ser classificadas como do tipo H4, associadas a uma região inicial com preenchimento reversível de microporos, seguida de fisissorção multicamada e condensação capilar<sup>138; 140</sup>. Histereses do tipo H4 são comuns em carvões micro-mesoporosos<sup>138</sup>. Além de estar frequentemente associado a poros estreitos em forma de fenda<sup>38; 81; 141</sup>.

Também é comum na literatura encontrar casos em que as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, de carvões ativados com ácido fosfórico, são classificadas como sendo apenas do tipo I<sup>24; 36; 132; 142</sup> ou tipo IV<sup>24; 87; 90; 143</sup>.

Figura 18. Isotermas de adsorção de nitrogênio (a) e distribuição de poros obtida por NLDFT (b)

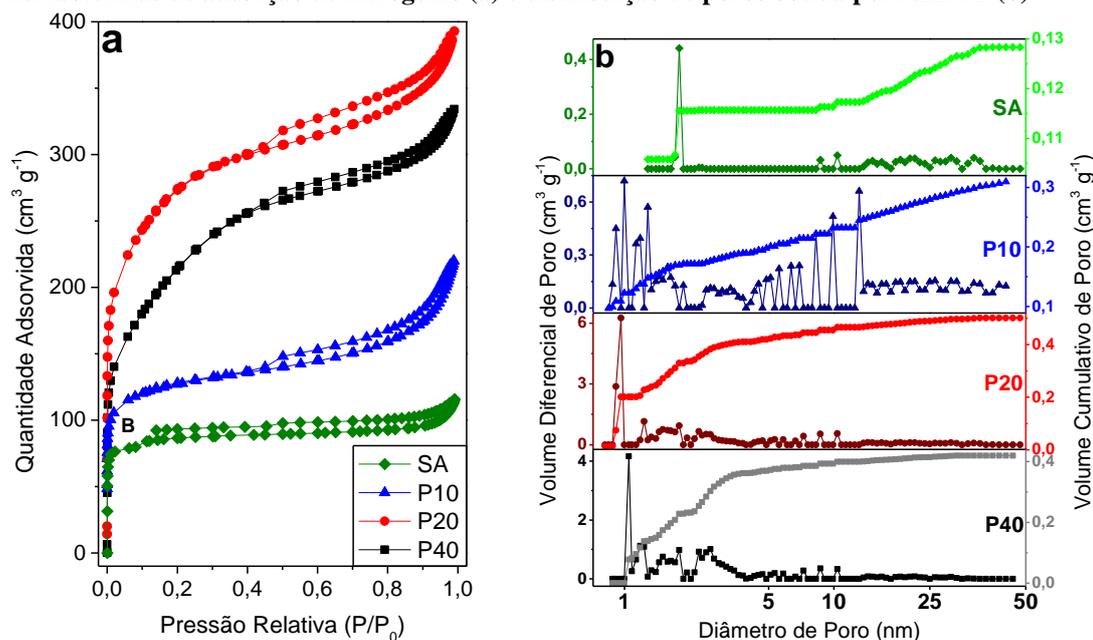


Tabela 8. Propriedades texturais dos *hydrochars*

Hydrochars	Poros ( $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )											n
	$aS_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$bS_{\text{mic}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$cV_{\text{TP}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{Micro}}$				$V_{\text{Meso}}$				
				$V_{<0,7\text{nm}}$	$V_{0,7-1,0\text{nm}}$	$V_{1,0-2,0\text{nm}}$	VT micro	$V_{2-10\text{nm}}$	$V_{10-25\text{nm}}$	$V_{25-48\text{nm}}$	VT meso	
SA	306	447	0,1283	0	0	1156	1156	8	72	47	127	1
P10	449	558	0,3092	966	257	492	1715	605	478	294	1377	1
P20	969	1070	0,5009	131	1880	1348	3359	1194	342	114	1650	1
P40	757	789	0,4197	0	0	2319	2319	1611	216	51	1878	1

a  $S_{\text{BET}}$ , área específica calculada pela equação de Brunauer, Emmett e Teller em  $P/P_0 = 0,05-0,2$ ;

b  $S_{\text{mic}}$ , área específica calculada pelo método Dubinin-Astakhov;

c VTP, volume total de poros calculado pelo método da Teoria Funcional de Densidade Não Local.

O coeficiente de Dubinin-Astakhov (n) pode ser encontrado na tabela 8, este valor fornece informações sobre o grau de heterogeneidade de um sistema poroso, com  $n > 2$  sendo indicativo de um sistema de poros homogêneo e  $n < 2$  representando uma estrutura de poros heterogênea<sup>143</sup>. Portanto, o valor de  $n=1$  obtido para os três materiais produzidos indica que a ativação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  produziu materiais com distribuição heterogênea de poros, como pode ser visto pela distribuição diferencial de volume de poros na fig. 18b.

Observando a tabela 8 e a figura 18a, nota-se que a ativação com ácido em RI de 0,4, proporciona um aumento de área específica BET ( $449 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e volume total de poros ( $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), comparado ao material sem ativação ( $S_{\text{BET}}=306 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ;  $V_{\text{TP}}=0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Com o aumento da razão de 0,4 para 0,8, a  $S_{\text{BET}}$  e VTP aumentam ainda mais ( $969 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ;  $0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>), devido ao incremento de ácido que auxilia o desenvolvimento da porosidade<sup>135; 136; 137</sup>, e quando a razão de impregnação aumenta de 0,8 para 1,6, ambas as propriedades voltam a decrescer ( $S_{BET}=757 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ;  $VTP=0,42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

Um fato que pode estar relacionado é que, de P10 para P20, ocorre um aumento tanto do volume de microporos quanto de mesoporos (Fig. 18b, tabela 8), embora P10 seja o material com maior volume de supermicroporos (largura  $<0,7 \text{ nm}$ ) entre os três. Comparando P40 a P20, é notável que P40 apresenta um desenvolvimento mais favorecido de mesoporos e um menor volume de microporos, sem sinais de microporos  $<1 \text{ nm}$  de largura (figura 18b e tabela 8).

Isso está de acordo com os estudos de Jagtoyen, Toles e Derbyshire (1993), estudaram a ativação de biomassa por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e relatam haver uma temperatura acima da qual as áreas específicas BET começam a reduzir, após crescimento prévio<sup>85</sup>. Esse efeito também foi observado em outros estudos na literatura<sup>24; 90; 144</sup>.

Jagtoyen e Derbyshire (1998) constatam em suas pesquisas que até uma certa razão agente ativante:biomassa o volume dos microporos atinge um máximo e que acima desta razão este volume permanece constante ou pode diminuir, enquanto, até onde foi investigado, o volume de mesoporos continua crescendo em proporção<sup>82</sup>.

Molina-Sabio e Rodriguez-Reinoso (2004) justificam essa ocorrência devido aos intensos ataques químicos do ácido na superfície do material precursor, que acaba desenvolvendo maior mesoporosidade<sup>84</sup>, outros autores mostram que o aumento da razão de impregnação contribui para o desenvolvimento da mesoporosidade<sup>24; 30</sup>.

Similarmente, Ma et al (2019) relacionam a diminuição da área específica BET com a expansão de microporos para mesoporos, e possivelmente macroporos. O que se deve à forte atividade do agente ativante, que acaba por consumir as paredes que separam os microporos, combinando-os em poros cada vez maiores<sup>90</sup>.

Tanto a redução da área específica quanto a expansão dos microporos para mesoporos, tem uma aparente relação com as reações de desidratação e gaseificação, que se intensificam com o aumento da concentração do ácido utilizado como ativante<sup>78; 135; 136</sup>.

Arampatzidou e Deliyanni (2016), apresentaram um carvão ativado por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , produzido sob mesma temperatura de carbonização que neste estudo ( $800^\circ\text{C}$ ) e  $RI \sim 2,4$ , mas este foi classificado como material não poroso ou macroporoso e apresentou  $S_{BET}=0,907 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , justificada pela rápida gaseificação que ocorre em temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$ <sup>38</sup>.

O que os diferencia dos resultados obtidos neste estudo para a mesma temperatura de pirólise, provavelmente devido à maior RI utilizada. O que indica que o tratamento hidrotérmico prévio contribuiu positivamente para as propriedades texturais.

Antero et al. (2019) produziram hydrochars em reator Parr, em três diferentes temperaturas (170; 180 e 190°C), que posteriormente passam por ativação física por vapor d'água em forno vertical a 700°C (10°C min<sup>-1</sup>) em 3h. As  $S_{BET}$  obtidas foram 360; 441 e 240 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>;  $S_{mic}$  foram 272; 350 e 223 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e VTP 0,25; 0,31 e 0,24 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, em ordem respectiva a temperatura de tratamento hidrotérmico<sup>23</sup>. Resultados, comparáveis ao P10 e mais baixos do que P20 e P40 (tabela 8), demonstrando que a ativação química por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresenta vantagens com relação a um material ativado apenas fisicamente.

Chatir et al. (2022) produzem *hydrochars* em autoclave de aço inoxidável a 200°C por 6h; que posteriormente são impregnados por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em diferentes RI (1-4) e ativados a 500°C. Comparando materiais ativados em RI próximas, o material deste estudo com taxa 0,8 possui características ( $S_{BET}=969$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; VTP=0,50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) relativamente próximas, porém mais baixas, ao material em razão de impregnação 1 do estudo dos autores ( $S_{BET}=1280$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; VTP=0,62 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>24</sup>.

Porém ao dobrarem a RI até 2, os autores, ao contrário deste estudo, conseguem um aumento tanto em área BET (1645 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e VTP (0,91), que continuam crescendo até um máximo em RI=3 ( $S_{BET}=1880$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; VTP=1,36 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>24</sup>. O fato de terem sido realizados diferentes métodos de preparo e o uso de diferentes biomassas, podem explicar essa diferença.

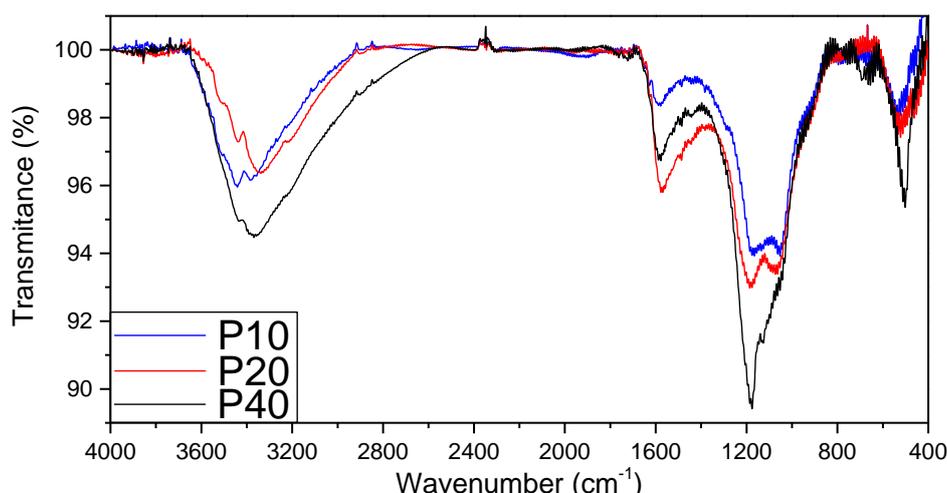
A literatura apresenta carvões ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aplicados na remoção de bisfenol-A com áreas específicas BET variando entre 790-1050 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, com bons resultados de adsorção ( $K_F = 27-50 [(mg/g) (mg/L)^{-1/n}]$  e  $Q_{MAX} = 105-446$  mg g<sup>-1</sup>)<sup>30; 38; 87; 88</sup>, o que é indicativo de bom resultado da aplicação de P20 e P40.

### 7.3.3 Caracterização de grupos funcionais por FTIR

A Fig. 19 apresenta os espectros FTIR dos *hydrochars* ativados. Os espectros das três amostras, obtidos usando mesma massa (10mg), são semelhantes, mostrando bandas em regiões características para materiais carbonáceos ativados por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>36; 88; 90</sup>.

A larga banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  refere-se a estiramento de ligação O—H, referindo-se aos grupos fenólicos<sup>30; 137; 145</sup>. Todavia banda entre  $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ , ainda podem estar atribuídas a estiramento O—H das moléculas de água<sup>146</sup>, apesar da etapa de secagem prévia. Bandas de estiramento de ligação C—H alifático, costumam aparecer por volta de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , podendo estar sobreposta à banda referida anteriormente<sup>24</sup>.

**Figura 19. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de P10, P20 e P40; análise em pastilhas de KBr com mesma massa para as diferentes amostras**



Bandas entre  $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a sobreposição do estiramento das ligações C=C de aromático e C=O conjugado a anel aromático<sup>24</sup>. No entanto, as bandas nesta região também podem ser atribuídas a deformação de O—H de possíveis moléculas de água adsorvidas ( $1646\text{ cm}^{-1}$ )<sup>30; 146</sup>.

Adiante no espectro, as bandas na região de  $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ , são características de compostos de fósforo ou fosfocarbonáceos que aparecem devido à ativação por ácido fosfórico, de acordo com Kennedy et al. (2004)<sup>147</sup>. Abdelnaeim et al. (2016) também afirmam que bandas na região de  $1460\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a compostos fosfocarbonáceos, como P=O, P—O—C e P=OOH<sup>81</sup>.

Bandas em  $1185\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à presença de ligações P=O<sup>148</sup>, ou à formação de ésteres de fosfato<sup>131</sup>. A faixa de  $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  também é atribuída ao estiramento das ligações O—C em grupos alcoxi, hidroxí, anidrido ou P—O—C (aromático); hidrogênio ligado a P=O ou mesmo estiramento de ligações P—O—P de polifosfatos e/ou P=OOH<sup>24; 149</sup>, o que justifica a maior intensidade respectiva à maior proporção de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :biomassa.

Além disso, bandas na faixa de  $1160\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  também podem ser atribuídas a O—H fenólico<sup>150; 151</sup>. Bandas próximas a  $1160\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento de ligação C—C<sup>152</sup>.

Dois outros eventos vibracionais em  $1060\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a vibrações de estiramento de ligação C—O de éster, mas o primeiro também pode estar relacionado a estiramento de O—H, C—O—C ou C—OH<sup>90; 131; 151; 153</sup>.

No entanto, Kennedy et al. (2004) afirmam que bandas nesta região não podem ser assumidas como ligações C—O, pois podem desaparecer em altas temperaturas, provavelmente eliminadas por decomposição térmica, na forma de CO ou CO<sub>2</sub><sup>82; 148</sup>.

A banda no espectro do P40, próxima a  $675\text{ cm}^{-1}$ , pode ser uma deformação de =CH de anel aromático fora do plano<sup>90</sup>. Finalmente, bandas próximas a  $500\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação de anel no plano<sup>36; 137</sup>. Os espectros de FTIR mostram que os *hydrochars* ativados produzidos tiveram um bom desenvolvimento de grupos oxigenados, o que pode contribuir para a adsorção do bisfenol-A por ligação de hidrogênio<sup>38</sup>.

## 7.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE BISFENOL-A

### 7.4.1 Curva de calibração

A Figura 20 mostra os espectros de absorvância no espectro ultravioleta-visível e a figura 21 as curvas de calibração construídas.

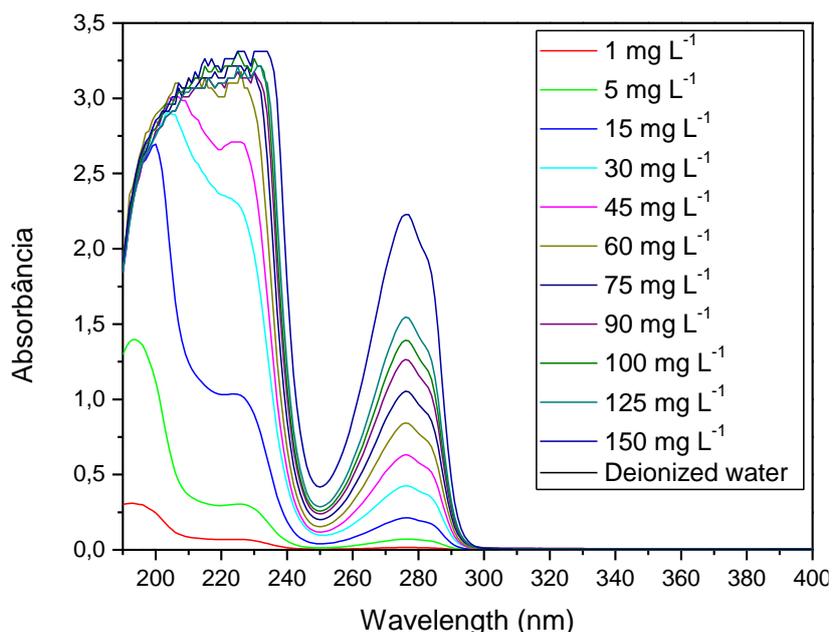
O bisfenol-A possui duas bandas de grande intensidade de absorvância na região do ultravioleta, em  $226\text{ nm}$  e  $276\text{ nm}$ <sup>154</sup>, observável na Fig.20. O comprimento de onda de  $226\text{ nm}$  apresentou maior resolução para quantificar soluções com menores concentrações de BPA ( $\leq 45\text{ mg L}^{-1}$ ), devido à melhor separação espectral, quando comparado ao comprimento de onda de  $276\text{ nm}$ . Que por sua vez, apresentou melhor resolução para concentrações maiores ( $\geq 45\text{ mg L}^{-1}$ ), muitas das quais tem o sinal estourado em  $226\text{ nm}$  (absorvância $>3$ ).

Assim, foram construídas duas curvas de calibração, uma para leitura de soluções concentradas que foram utilizadas nos testes de adsorção, Fig. 21a. Além de uma segunda curva de calibração para leitura das soluções em concentrações mais baixas, o que inclui as soluções após experimentos de 0 adsorção, Fig. 21b.

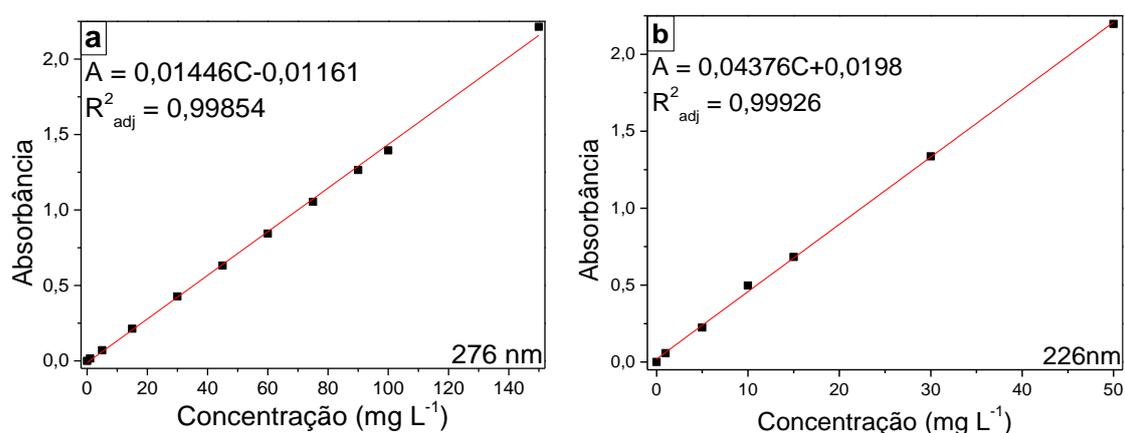
A curva referentes ao comprimento de onda de  $226\text{ nm}$  obteve um excelente coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{\text{adj}}=0,99926$ ), o que indica um bom grau de concordância entre os pontos e a linha de tendência, indicando que as concentrações na faixa escolhida podem ser descritas com boa exatidão pelos valores experimentais de absorvância<sup>155; 156</sup>.

Essa mesma curva também obteve um coeficiente de correlação,  $p$  de Pearson, igual a 0,99969, Fig. 21b, esses valores não são significativamente diferentes da unidade, indicando, como o coeficiente angular é  $\neq 0$ , que há satisfatória linearidade entre os pontos, com correlação muito forte ( $0,91 < p < 0,99$ ) e também sendo uma correlação positiva (conforme os valores de absorvância aumentam, também há um aumento dos valores de concentração)<sup>155; 156</sup>.

**Figura 20.** Espectros eletrônicos de absorção UV/Visível de BPA obtidos em equipamento Shimadzu, UV1650-PC



**Figura 21.** Curva de calibração a 276 nm (a) e 226 nm (b) para BPA obtidas em equipamento Shimadzu, UV1650-PC



A mesma discussão acima pode ser aplicada para a curva de 276 nm ( $R^2_{adj} = 0,99854$  e  $p = 0,99934$ , Fig. 21a) significando que são bom o suficiente para a representação de dados escolhida<sup>155; 156</sup>.

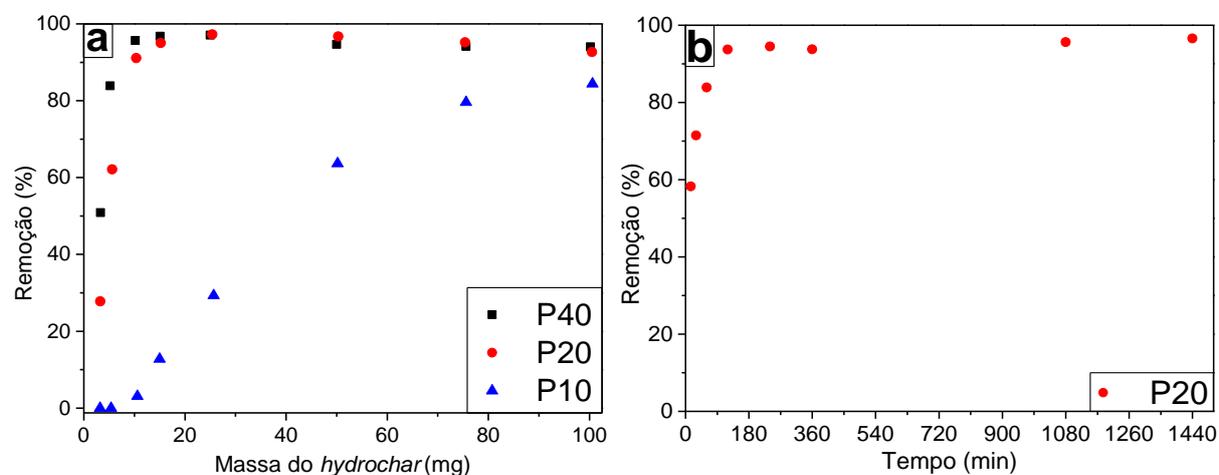
A inclinação da curva em 226 nm (0,04377) é maior que a da curva em 276 nm (0,01446), respectivamente Fig. 21. Demonstrando que a diferença de uma unidade na concentração analisada resulta em um maior variação do sinal lido pelo equipamento no comprimento de onda de 226 nm, do que em 276 nm, essa diferença indica a maior sensibilidade das curvas de 226 nm, capazes de distinguir melhor as concentrações próximas umas das outras<sup>157</sup>.

#### 7.4.2 Estudos de preliminares de remoção de bisfenol-A

Inicialmente, foram realizados testes de variação da massa do adsorvente, tempo de equilíbrio, concentração inicial de bisfenol-A e verificação do pH final de adsorção, cujos resultados são apresentados nas figuras 22 e 23.

O teste de variação de massa demonstrou uma porcentagem de remoção em crescimento, conforme o aumento de massa dos *hydrochars*, Fig. 22a. Para P10, a remoção chega a um máximo de 84%, com 100 mg de adsorvente. As demais amostras, P20 e P40, mostraram uma eficiência de remoção de 97%, com apenas 25 mg.

Figura 22. Percentual de remoção de BPA por massa de carvão ativado (a) e tempo de agitação (b)



A área específica e a porosidade são fatores importantes para a adsorção de compostos fenólicos<sup>158</sup>. Dentre os materiais que alcançaram a maior taxa de remoção, P20 é o que possui maior área específica e volume total de poros, enquanto P40 possui maior volume de microporos com largura >1 nm e mesoporos (Tabela 8), o que favorece a adsorção de moléculas relativamente grandes, como o bisfenol-A (Tabela 1)<sup>85</sup>, equiparando as adsorções de BPA por P40 e P20.

Além disso, o fato de P20 ter uma quantidade maior de mesoporos >10nm do que P40 (Tabela 8), aponta para a possibilidade da influência de forças de dispersão de London de longa distância (comumente referidas como interações hidrofóbicas) no processo de adsorção, cuja força geralmente decai em distâncias <10nm<sup>29; 159; 160</sup>.

Essas interações ocorrem quando há uma aproximação da substância à superfície hidrofóbica, ambas em interações com moléculas de água, assim promovendo o colapso da estrutura organizada da água e permitindo a interação, através do ganho entrópico associado à desorganização do sistema<sup>159; 160</sup>. A literatura relata que as atrações hidrofóbicas podem desempenhar um papel na adsorção do bisfenol-A<sup>29; 87; 88; 152</sup>.

Além disso, é possível que a expansão de poros de largura entre 0,7-1,0nm, permita que eles acomodem bem o BPA adsorvido pelo P20, que possui uma grande quantidade de poros nessa faixa de diâmetro<sup>89; 161</sup>.

Por fim, a amostra P20 foi selecionada para os demais testes por ter obtido alta remoção com menor massa que a P10 e por utilizar menos agente ativante em seu preparo do que P40, além da preparação da P20 gerar melhor rendimento (Tabela 7), o que tornaria o processo para aplicação futura mais econômico e com melhor aproveitamento da biomassa.

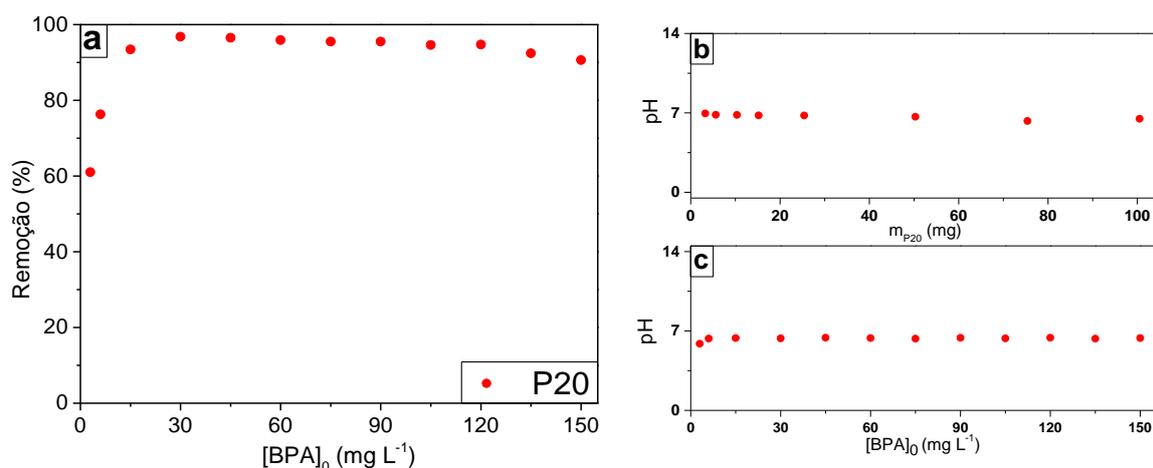
A avaliação do tempo de equilíbrio mostrou que a adsorção de BPA pelo P20 chega próxima a um equilíbrio (formação de patamar, Fig. 22b) num período entre 2 e 6h. Inicialmente, com boa parte da concentração do adsorvato livre em solução, ocorrem mais colisões das moléculas do adsorvato entre si e com a superfície do P20. Assim facilitando a entrada por difusão, dessas moléculas no filme líquido, que cobre a superfície do material, e nos poros, para seguinte adesão à superfície<sup>87</sup>.

Ainda há crescimento da curva após 6h, mas é lento. Efeito que se deve a ocupação do sítios ativos, que ocasiona um enfraquecimento da força motriz para o transporte de BPA para a superfície do *hydrochar*<sup>87</sup>. Que pode ser interpretada como a diminuição da energia potencial da superfície do sólido que é responsável pelo fenômeno de adsorção<sup>100</sup>.

A remoção se aproxima a 97% em 24h, ainda sem patamar completamente definido. O que sugere que ainda pode haver um aumento na taxa de remoção por períodos mais longos (Fig.22b). Porém, para facilitar a dinâmica dos ciclos experimentais, foi escolhido o tempo de agitação de 6h para estudos consecutivos.

O estudo da variação da concentração inicial de BPA (Fig. 23a) mostrou que houve saturação de carvão ativado a partir de uma concentração inicial de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , com aproximadamente 97% de remoção, em 6h de tempo de adsorção. A partir dessa concentração a remoção começa a apresentar uma pequena redução, o que se deve a uma redução da proporção entre a variação de concentração e a concentração inicial, conforme ambas crescem, devido o enfraquecimento da força motriz, após certa saturação da superfície<sup>87</sup>.

**Figura 23. Porcentagem de remoção de BPA por concentração inicial (a) e influência da massa de P20 (b) e concentração inicial de BPA (c) no pH da solução após adsorção**



A influência da massa do *hydrochar* e da concentração inicial de BPA no pH da solução final foi estudada, Fig. 23b-c. Em ambos os casos os resultados finais indicaram pouca variação de pH, não havendo assim interferência nas leituras da espectrometria UV/Vis. Além disso, os pHs encontrados estão abaixo do pH no qual o bisfenol-A estaria desprotonado, de acordo com os pKa's da substância encontrados na literatura (Tabela 1). Evitando repulsão eletrostática entre o ânion que seria formado e os elétrons  $\pi$  na superfície do P20<sup>162; 163</sup>, cujo caráter aromático foi revelado por FTIR (Fig. 19).

Os pHs também foram próximos ao pH adequado para a aplicação pretendida em estações de tratamento de esgoto (pH entre 6 e 7). Tudo isso contribui para que nenhum controle de pH seja necessário para os estudos de remoção de BPA.

### 7.4.3 Cinética de adsorção

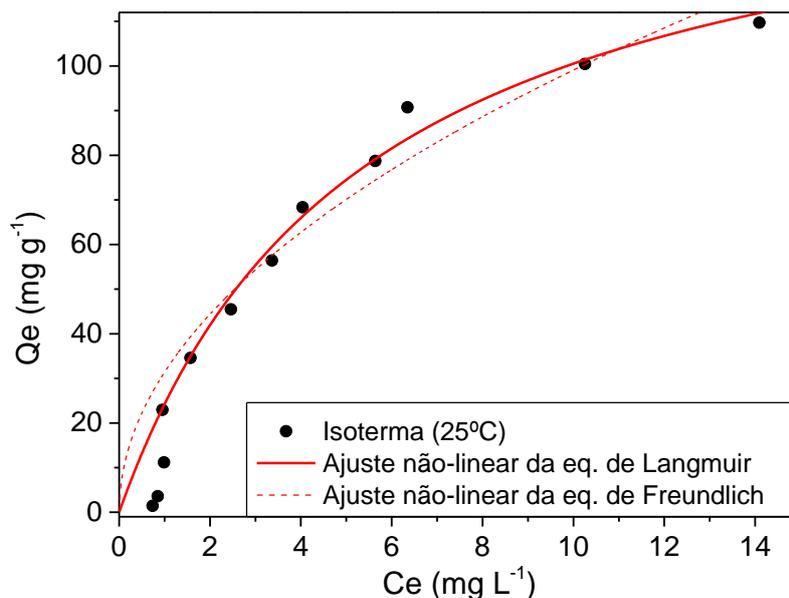
A partir dos resultados dos estudos de variação da concentração inicial de BPA (Fig. 23a), também foram construídas isotermas em quantidade adsorvida por concentração no equilíbrio.

A elas foram aplicados ajustes não lineares através das equações de Langmuir e Freundlich, (Fig. 24, tabela 9).

Embora o gráfico mostre todos os pontos de resultados experimentais, o ajuste aos modelos não-lineares que foi considerado mais adequado para discussão, foi realizado selecionando os dados a partir de  $[BPA]_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  (quarto ponto, mudança de inclinação), devido ao valor de  $R^2_{\text{adj}}$  mais adequado para ambos os ajustes, se comparada a faixa completa.

Observando as isotermas (Fig. 24) e os parâmetros obtidos (tabela 9), nota-se que, dentre os ajustes apresentados, o melhor ajuste foi o de Langmuir, por ter um valor de  $R^2_{\text{adj}}$  mais próximo da unidade. Como a equação de Langmuir assume adsorção em monocamada em uma superfície homogênea do adsorvente, desconsiderando interações laterais entre as moléculas adsorvidas, isso é um indicativo de que, a 25°C, a adsorção do bisfenol-A pelo P20 ocorre primariamente em uma monocamada<sup>36; 38; 99</sup>.

**Figura 24.** Ajustes não lineares das equações de Langmuir e Freundlich à isoterma de adsorção de BPA pelo P20



**Tabela 9.** Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich ajustadas à isoterma de adsorção de BPA pelo P20 a 25°C

Parâmetros da equação de Langmuir			Parâmetros da equação de Freundlich		
$Q_{\text{MAX}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2_{\text{adj}}$	$K_F^*$	$n$	$R^2_{\text{adj}}$
154,50	0,1862	0,9875	31,40	2,0038	0,9454

Além disso, os ajustes ao modelo Freundlich ainda apresentam  $R^2_{adj} > 0,90$ , indicando haver também bom ajuste ao modelo<sup>164</sup>, indicando algum nível de influência no processo. Os valores de  $n$  obtidos pelo modelo ficaram na faixa de  $1 < n < 10$ , indicando um processo de adsorção favorável<sup>4; 87</sup>.

A Tabela 10 apresenta os valores de  $Q_{MAX}$  encontrados na literatura para carvões ativados por ácido fosfórico, carvões ativados por outros agentes ativantes, biochars e outros materiais, aplicados na adsorção de BPA, juntamente com as condições experimentais de temperatura, tempo de adsorção, pH e velocidade de agitação; quando relatadas pelos autores.

Naganathan et al (2021), usando carvão ativado por  $H_3PO_4$ , após 72h de experimento de equilíbrio de adsorção, obteve uma capacidade adsorptiva para formação de monocamada de  $115 \text{ mg g}^{-1}$ , que é um  $Q_{MAX}$  menor em um experimento de tempo 12x maior e dosagem próxima, comparado com este estudo.

Valores de  $Q_{MAX}$  de biochar e biochar magnético, obtidos a  $22^\circ\text{C}$  (temperatura que favorece a fisissorção, em relação a  $25^\circ\text{C}$ ) são  $63,3$  e  $72,6 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente<sup>21; 22</sup>. Valores menores que a deste estudo tanto utilizando uma dosagem mais baixa, quanto uma mais alta (tabela 6). O que é uma indicação de que a ativação de materiais carbonáceos cria características que influenciam positivamente a adsorção do bisfenol-A.

Já a  $25^\circ\text{C}$  temos estudos como o de Chatir et al. (2022), que obtém  $Q_{MAX} = 420 \pm 12 \text{ mg g}^{-1}$  em um tempo e dosagem menores do que neste estudo, demonstrando o potencial da ativação de *hydrochars* por ácido fosfórico<sup>24</sup>. O alto valor pode ser justificado pela grande área específica obtida pelos autores ( $1880 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Como também, pelo fato de realizarem um ajuste de pH durante os experimentos de adsorção<sup>24</sup>, o que contribuí para um melhor resultado<sup>162</sup>, porém complica e encarece a real aplicação de materiais adsorventes em efluentes.

Em estudo sob mesma temperatura que a deste, Uzosike et al. (2021) obtém  $115,85 \text{ mg g}^{-1}$  de capacidade máxima para formação de monocamada, utilizando carvões ativados por ácido fosfórico, menor que este estudo. Capacidade que aumenta para  $166,67 \text{ mg g}^{-1}$  quando os autores utilizam um material similar porém magnetizável, tornando-se uma capacidade mais comparável com a deste estudo, porém que foi obtida em dosagem e tempo maiores<sup>25</sup>.

Em uma temperatura similar, Antero et al. (2019) obtém capacidade adsorptiva de BPA para *hydrochar* derivado de casca de Tingui de  $21,26 \text{ mg g}^{-1}$ , resultados bastante inferiores ao obtido neste estudo, porém, foi realizado em tempo inferior (4h) e menor frequência de agitação (180

rpm)<sup>23</sup>. Além disso, os resultados foram desfavorecidos pela ausência das características texturais proporcionadas pela ativação pelo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, em comparação tanto a este estudo como os estudos de Chatir et al. (2022)<sup>24</sup>, como discutido anteriormente.

Outros resultados de capacidades adsorptivas obtidas na referida temperatura para carvões ativados por KOH e ZnCl<sub>2</sub>, carvão ativado comercial e materiais compósitos carvão-silicato, configuraram-se entre 15,69-51,90 mg g<sup>-1</sup> <sup>26; 27; 28</sup>, sendo inferiores ao Q<sub>MAX</sub> obtido neste estudo. O menor valor sendo do carvão ativado por KOH, cujo os autores utilizam uma dosagem menor de adsorvente do que neste estudo, o que poderia justificar a baixa adsorção, não fosse o fato dos autores terem realizado estudos de melhor dosagem, para chegarem ao valor utilizado<sup>27</sup>.

A capacidade de adsorção do bisfenol-A, avaliada pelo modelo de Langmuir, do P20 também foi superior à de outros materiais encontrados na literatura, como um polímero molecularmente impresso<sup>18</sup>, nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com óxido de ferro e dióxido de manganês<sup>19</sup>, grafeno modificado por β-ciclodextrina<sup>20</sup>, essa última porém foi obtida num tempo experimental menor que o deste estudo.

Também é superior a resultados obtidos para bentonitas modificadas, em estudo a 30°C<sup>17</sup>. De maneira geral, pela comparação com a literatura, pode-se afirmar que a capacidade adsorptiva de formar uma monocamada de BPA em P20 de 154,50 mg g<sup>-1</sup> a 25°C, é um bom resultado.

**Tabela 10. Comparação entre esse estudo e capacidades máximas de adsorção segundo o modelo de Langmuir encontradas na literatura**

<b>Adsorvente</b>	<b>Dosagem* (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Outras condições experimentais</b>	<b>Q<sub>MAX</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
<i>Hydrochar</i> ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado de serrapilheira de manguezal	1,25	T=27°C; t=6h; pH=6-7; 230rpm	154,50	Esse estudo
Bentonitas modificadas	2,5	T=30°C; t=3h	27,87-119,88	Men et al (2020) <sup>17</sup>
Carvão ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado de casca de noz	4	T=27°C; t=2h20min	115,85	Uzosike et al. (2022) <sup>25</sup>
Carvão magnético ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado de casca de noz	4	T=27°C; t=2h20min	166,67	Uzosike et al. (2022) <sup>25</sup>
Hydrochar derivado de casca de fruta de tinguí ( <i>Magonia pubescens</i> )	1	T~25±2°C; t=4h; pH=5,65; 180rpm	21,26	Antero et al (2019) <sup>23</sup>
<i>Hydrochar</i> ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado da casca de noz de argan	0,1	T=25°C; t=3h; pH=5,8; 200rpm	420,00 ±12,00	Chatir et al (2022) <sup>24</sup>
Carvão ativado por ZnCl <sub>2</sub> derivado do endocarpo de Macauba	10	T=25°C; t=24h; 250rpm	~33,80	Moura, Rios e Galvão (2018) <sup>28</sup>
Carvão ativado por KOH derivado de <i>Tithonia diversifolia</i>	0,04	T=25°C; t=80min; pH=7; 180rpm	15,69	Supong et al (2019) <sup>27</sup>
Carvão ativado comercial em pó	2	T=25°C; pH~2; t=24h	30,60	Mourão et al (2023) <sup>26</sup>
Compósitos carvão-silicato granulares	2	T=25°C; pH~2; t=24h	33,20; 43,00; 51,90	Mourão et al (2023) <sup>26</sup>
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com óxido de ferro e dióxido de manganês	2	T=25°C; t=12h	137,6	Guo et al (2020) <sup>19</sup>
<i>Biochar</i> magnético derivado de lascas de abeto	3	T=22°C; pH=7,6; 23rpm	72,60	Baldikova, Pospiskova e Safarik (2020) <sup>22</sup>
<i>Biochar</i> derivado de alfafa	0,2	T=22°C; t=24h; pH=6; 150rpm	63,30	Choi e Kan (2019) <sup>21</sup>
Polímero molecularmente impresso	3,3	T=Ambiente; t=24h; 200rpm	21,36	Cui et al (2021) <sup>18</sup>
Grafeno modificado por β-ciclodextrina	0,5	T=ambiente; t=15min	23,1	Chen et al (2020) <sup>20</sup>
Carvão ativado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado do resíduo do café	1	t=72h	115,00	Naganathan et al (2021) <sup>30</sup>

\*Massa de adsorvente/Volume de solução

## 8 CONCLUSÕES PARCIAIS

- A serrapilheira é uma boa biomassa precursora para a produção de carvões ativados, usando pré-tratamento hidrotérmico e ativação por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , com rendimentos de pirólise=39-55%; área específica BET=449-969  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e volume total de poros=0,4-0,5  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ;
- A razão de impregnação de 0,8 (P20) se demonstrou melhor para obtenção da maior área específica (969  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e volume total de poros (0,5009  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ), comparada a 0,4 e 1,6;
- Resultados de FTIR dos carvões indicaram uma aromaticidade de superfície, bem como grupos superficiais oxigenados como O—H, P=O, P—O—C e P=OOH; o que influenciou na adsorção de bisfenol-A;
- O P20 (remoção de 97% com 25 mg) é um adsorvente mais eficaz que o P10 (remoção de 84% com 100 mg), para a remoção do bisfenol-A, e seu desenvolvimento é mais ecológico que o do P40 (remoção de 97% com 25 mg);
- A adsorção do bisfenol-A pelo P20 ocorre principalmente em monocamada, mas os dados apontam a influência da formação de multicamadas;
- O P20 tem capacidade máxima de adsorção do bisfenol-A para formar uma monocamada de 154,50  $\text{mg g}^{-1}$ , a 25°C, compatível com resultados da literatura.

## **CAPITULO 4**

### **ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO DE BISFENOL-A SOBRE *HYDROCHAR* ATIVADO POR $H_3PO_4$**

## 9 MATERIAIS E MÉTODOS

### 9.1 ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS

Para os estudos cinéticos, os espectros de BPA foram obtidos em equipamento Shimadzu, UV-1800. Estudos de difusão intrapartícula foram realizados em experimentos com variação do tempo de agitação (5; 15; 30; 60; 180; 240; 300; 360; 540; 1140 e 1440 min), mantendo  $[BPA]_0 = 57,63 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de 25 mg do *hydrochar* ativado e temperatura de 27°C. Isotermas foram construídas a partir de experimentos variando  $[BPA]_0$  de ~3; 6; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 105; 120; 135; 150  $\text{mg L}^{-1}$ , mantendo 25 mg de P20 e tempo de agitação de 6 horas, a 27; 35; 45 e 55°C. Todos os dados foram obtidos em duplicata.

Para os estudos variando tempo de adsorção os dados foram convertidos para quantidade adsorvida em determinado tempo ( $Q_t$ ) e os dados dos experimentos que variavam  $[BPA]_0$  foram convertidos para concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e quantidade adsorvida de equilíbrio ( $Q_e$ ).

$$Q = \frac{([BPA]_0 - C_e) * V}{m} \quad (42)$$

Na Eq.42, Q representa  $Q_e$  e  $Q_t$ . Os valores de  $C_e$  foram obtidos através da equação da curva de calibração.  $[BPA]_0$  é a concentração inicial de BPA, V é o volume utilizado nos experimentos e m é a massa dos ACs.

Os estudos cinéticos e termodinâmicos foram realizados de acordo com modelos e equações presentes na tabela 11.

### 9.2 MECANISMO DE ADSORÇÃO

O mecanismo de adsorção foi investigado associando os estudos cinéticos e termodinâmicos a análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, em equipamento FTIR (Spectrum 400, Perkim Elmer), entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Avalindo o *hydrochar* (10 mg) antes e após adsorção de bisfenol-A. Os analitos e o KBr foram previamente secos em estufa, a 105°C, para reduzir a interferência da presença de água.

**Tabela 11. Modelos cinéticos de isotermas e equações termodinâmicas**

Nome da equação	Equação	Descrição	Referência
Difusão intrapartícula	$Q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$	Q <sub>t</sub> : Quantidade adsorvida; t: Tempo; k <sub>i</sub> : Constante de velocidade; C: Coeficiente linear.	Weber e Morris (1963) <sup>91</sup>
Pseudo-primeira ordem	$Q_t = Qe(1 - e^{-k_1 t})$	Qe: Capacidade adsortiva teórica; k <sub>1</sub> : constante de velocidade.	Lagergen (1898) <sup>92</sup>
Pseudo-segunda ordem	$Q_t = \frac{Qe^2 k_2 t}{1 + Qe k_2 t}$	k <sub>2</sub> : constante de velocidade.	Ho e McKay (1999) <sup>94</sup>
Langmuir	$Qe = \frac{Q_{MAX} \cdot K_L \cdot Ce}{1 + K_L \cdot Ce}$	Qe: Capacidade adsortiva no equilíbrio; Ce: Concentração no equilíbrio; K <sub>L</sub> : Constante da capacidade de cobertura da monocamada; Q <sub>MAX</sub> : Máxima capacidade adsortiva para formar monocamada.	Langmuir (1916) <sup>100</sup>
Viabilidade de adsorção	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	C <sub>0</sub> : Concentração inicial.	Hall et al. (1966) <sup>34; 105</sup>
Freundlich	$Qe = K_F \cdot Ce^{1/n}$	K <sub>F</sub> : Constante de afinidade de Freundlich; 1/n: Constante de intensidade de adsorção.	Freundlich (1906) <sup>101</sup>
Redlich-Peterson	$Qe = \frac{K_{RP} \cdot Ce}{1 + a_{RP} \cdot Ce^g}$	K <sub>RP</sub> e a <sub>RP</sub> : Constantes de Redlich-Peterson; g: expoente adimensional (0-1)	Redlich e Peterson (1959) <sup>103</sup>
Dubinin-Radushkevich	$Qe = Q_M \cdot e^{-K_{DR} \epsilon^2}$	Q <sub>M</sub> : Capacidade máxima de adsorção por preenchimento de volume de poro; K <sub>DR</sub> : Constantes de Dubinin-Radushkevich; ε: Potencial de Polanyi.	Dubinin e Radushkevich (1947) <sup>104</sup>
Potencial de Polanyi	$\epsilon = RT \ln(1 + \frac{C_s}{Ce})$	Ce: Concentração no equilíbrio; T: Temperatura; R: Constante do gás ideal; C <sub>s</sub> : Solubilidade.	Zhou et al. (2020) <sup>110</sup>
Energia livre	$E = \sqrt{\frac{1}{2K_{DR}}}$	E: Variação de energia livre; K <sub>DR</sub> : Constantes de Dubinin-Radushkevich.	Tran et al. (2017) <sup>34</sup>
Gibbs-Helmholtz	$\Delta G = -RT \ln(K)$	ΔG: Variação da energia livre de Gibbs-Helmholtz K: Constante de equilíbrio	Tran et al. (2017) <sup>34</sup>
Van't Hoff	$\ln(K) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	ΔS: Variação de entropia; ΔH: Variação de entalpia	Tran et al. (2017) <sup>34</sup>

## 10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 10.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Figura 25. Espectros de absorvância de BPA obtidos em equipamento Shimadzu, UV1800

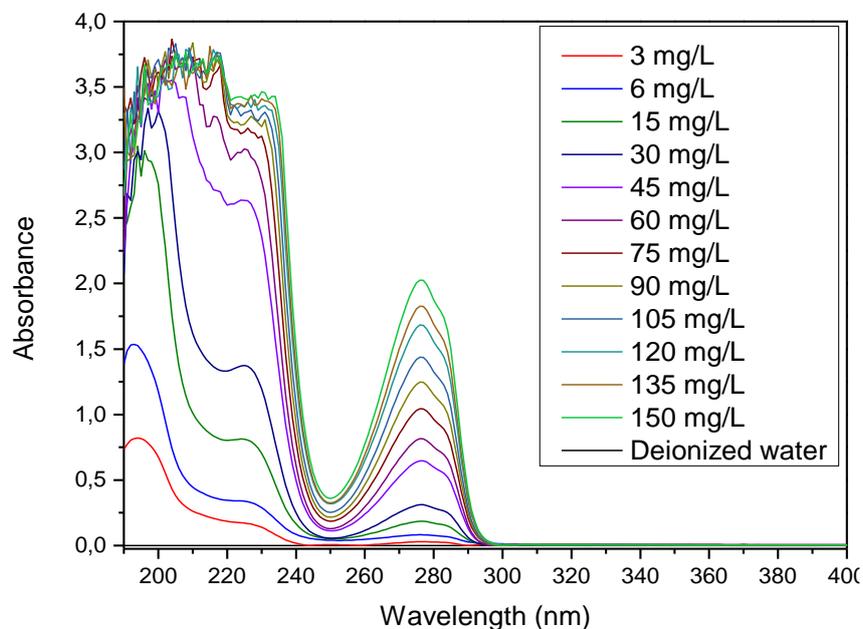
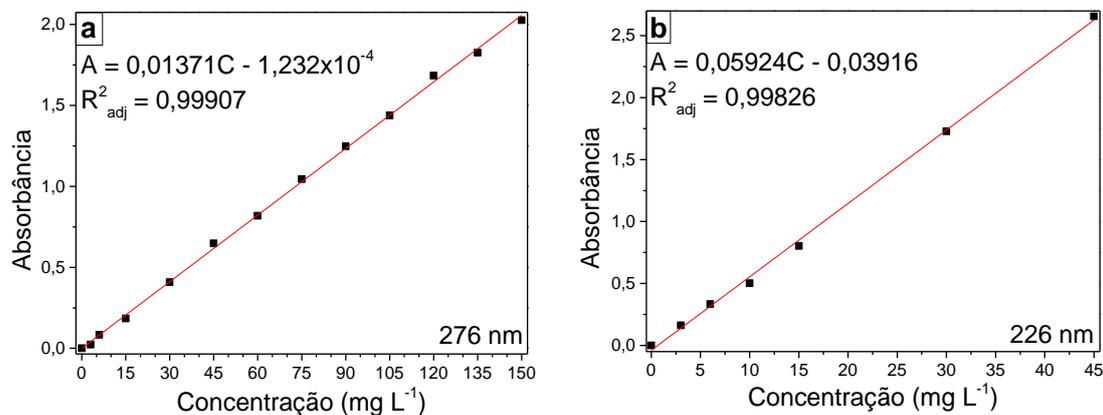


Figura 26. Curva de calibração a 276 nm (a) e 226 nm (b) para BPA obtidas em equipamento Shimadzu, UV1800



Discussão vide tópico 6.4.1 do capítulo 3.

Também foram obtidos três valores de branco para cada curva, a partir dos quais foram calculados os limites de detecção ( $LD=3s/a$ ; s: Desvio Padrão e a: coeficiente angular da curva de calibração) e quantificação ( $LQ=10s/a$ ). Os dados estão presentes na tabela 12 e é possível observar que ambos LD e LQ foram menores para a curva de 226nm. Confirmando o discutido

anteriormente, sobre a maior adequação da curva em 226 nm para obtenção dos dados experimentais após adsorção.

**Tabela 12. Parâmetros analíticos**

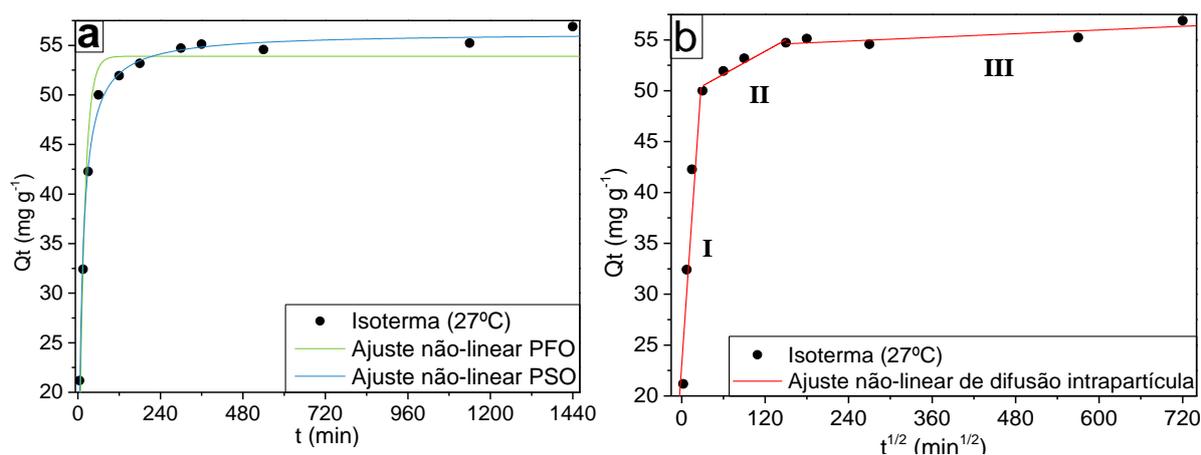
$\lambda$	A	Resposta ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Resposta Média ( $\text{mg L}^{-1}$ )	s ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
276 nm	0,0012	0,0965	0,12	0,10	22,82	76,08
	0,0031	0,2351				
	0,0003	0,0309				
226 nm	0,0030	0,7117	0,72	0,01	0,74	2,48
	0,0044	0,7353				
	0,0028	0,7083				

## 10.2 ESTUDOS CINÉTICOS

### 10.2.1 Difusão intra-partícula

A Figura 27 mostra os resultados de experimentos de variação do tempo de adsorção convertidos em um gráfico de quantidade adsorvida ao longo do tempo. Na fig. 27a o gráfico exibe os ajustes não lineares das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Enquanto na fig. 27b o ajuste não linear do modelo de difusão intrapartícula é exibido. E as tabelas 13 e 14 trazem os parâmetros obtidos pelos ajustes dos dados aos modelos.

**Figura 27. Ajuste não linear de modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (a) e modelo de difusão intrapartícula (b)**



Observando a Fig. 27, pode-se notar que a adsorção aconteceu rapidamente nos primeiros 60 min, depois desacelerou e se estabilizou próximo ao equilíbrio a partir dos 300 min. Analisando a Fig. 27a e os dados da tabela 13, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou aos dados experimentais, com um  $R^2_{\text{adj}}$  (0,9901) mais próximo da

unidade do que o do modelo de pseudo-primeira ordem. Isso é uma indicação de que o P20 é um material com sítios ativos abundantes e o processo é controlado pela adsorção do bisfenol-A nos sítios ativos<sup>1; 165</sup>.

**Tabela 13. Parâmetros de ajuste não linear dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem**

PFO			PSO		
Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
53,90	0,06351	0,9316	56,28	0,00186	0,9901

**Tabela 14. Parâmetros de ajuste não linear do modelo de difusão intrapartícula**

Etapa	K <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
I	0,98449	22.93173	0,8422
II	0,03785	49.33903	0,9228
III	0,00302	54.15975	0,5701

A constante de velocidade k<sub>2</sub> pode ser usado para descrever a velocidade para o sistema atingir o equilíbrio, mas ela é melhor expressa como uma função de k<sub>2</sub> e (Q<sub>e</sub> - Q<sub>t</sub>)<sup>2</sup>, então a velocidade deve ser calculada através da seguinte equação<sup>1; 94; 96</sup>:

$$\frac{dQ}{dt} = R_{PSO} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (14)$$

Assim, a taxa de adsorção (R<sub>PSO</sub>) obtida, segundo o modelo de segunda ordem, foi de aproximadamente 7,07x10<sup>-4</sup> mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para o maior Q<sub>t</sub> experimental (56,89 mg g<sup>-1</sup>). Outros estudos de adsorção de BPA também relatam um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem em seus estudos cinéticos<sup>17; 27; 29; 36; 87</sup>.

Pela análise da Fig. 27b nota-se que o fenômeno pode ser dividido em três estágios de adsorção bem definidos<sup>38; 152</sup>:

- I. Atribuído à difusão na camada limite e superfície do material, no qual o adsorbato começa a preencher o interior dos macroporos do adsorvente ou ocorre adsorção instantânea caso haja quantidade suficiente de sítios ativos<sup>17</sup>, geralmente é um processo rápido e dependente da área específica do adsorvente;
- II. Uma segunda etapa, a difusão intrapartícula, que é a etapa lenta da reação, com o preenchimento gradativo dos meso e microporos;

III. Uma terceira etapa, de adsorção nas superfícies dos poros, na qual se forma um platô na curva, indicando que o processo atingiu ou está próximo do equilíbrio.

A curva não passa pela origem, o que significa que o processo de difusão intrapartícula não é o único que controla a taxa de transferência de massa<sup>1; 166</sup>. O valor de C refere-se à espessura da camada limite, pois representa a resistência à transferência de massa no líquido externo, valores positivos de C indicam adsorção rápida em um curto período em adsorventes com ampla distribuição de poros<sup>167</sup>.

A sinergia de adsorção entre Lig-H (alta energia) e interações hidrofóbicas (longa distância), como já relatada como responsável pela adsorção de BPA por materiais carbonáceos<sup>29; 152</sup>, poderiam justificar a promoção da migração do BPA da fase aquosa para a superfície do P20, podendo ser a razão do alto valor de C.

Por fim, a constante da primeira etapa,  $k_1$ , é muito maior que a  $k_1$  da segunda etapa, que é maior que a  $k_1$  da última etapa (Tabela 14) indicando que tanto a difusão externa quanto a intrapartícula controlam o processo de adsorção<sup>95; 166</sup>.

### 10.2.2 Estudos cinéticos das isotermas de adsorção

Variando da concentração inicial do BPA em experimentos de adsorção, também foram construídas isotermas em quantidade adsorvida por concentração no equilíbrio, em diferentes temperaturas. A elas foram aplicados ajustes não lineares através das equações de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, Fig. 28-29, tabelas 14-15.

Embora o gráfico mostre todos os pontos de resultados experimentais, o ajuste considerado mais adequado para discussão foi selecionando dados a partir de  $[BPA]_0=60 \text{ mg L}^{-1}$  (sexto ponto, explicado adiante na discussão termodinâmica). Além disso, nas Fig. 28a-d foram adicionadas a cada ponto, barras que representam o erro do método associado ao limite de detecção.

Observando as isotermas de Langmuir e Freundlich, Fig. 28a-d, e os resultados da tabela 15, nota-se que, dentre esses dois, o que melhor se ajustou a foi o de Langmuir, por apresentar valores de  $R^2_{\text{adj}}$  mais próximo da unidade em todas as temperaturas, com exceção a isoterma à 45°C, que apresentou o resultado contrário.

Como a equação de Langmuir assume adsorção em monocamada em uma superfície homogênea do adsorvente, desconsiderando interações laterais entre as moléculas adsorvidas, isso é um indicativo de que a adsorção do bisfenol-A pelo P20 ocorre prioritariamente em monocamada<sup>36; 38; 99</sup>.

Figura 28. Ajustes não lineares das equações de Langmuir e Freundlich às isotermas a 27°C (a), 35°C (b), 45°C (c), 55°C (d), isotermas com linhas de tendência (e)

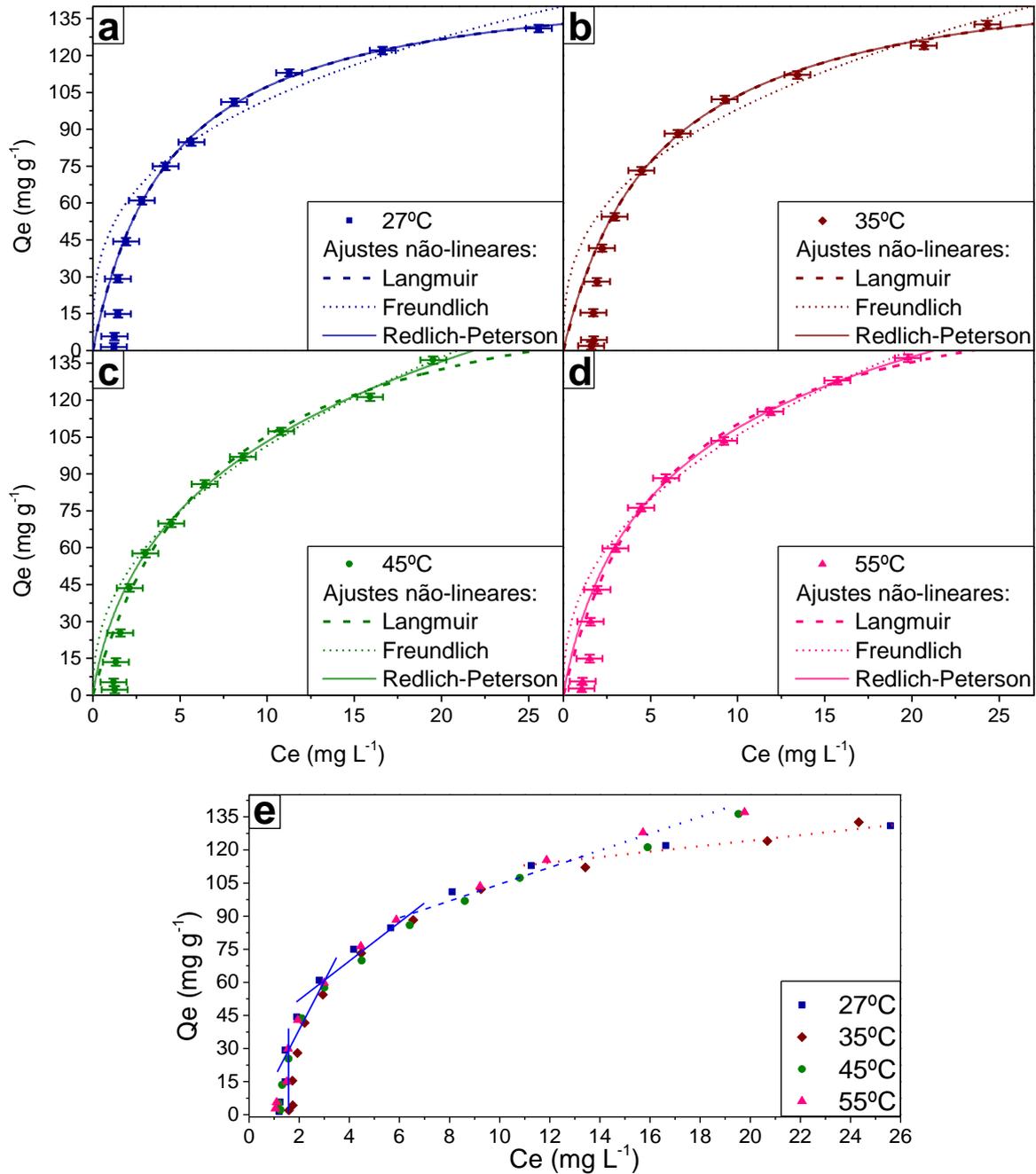


Tabela 15. Parâmetros das Equações de Langmuir e Freundlich

T (°C)	Langmuir			R <sub>L</sub>	Freundlich		
	Q <sub>MAX</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>		K <sub>F</sub> <sup>*</sup>	n	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
27	154,36	0,2280	0,9968	0,54-0,028	48,82	3,1266	0,9442
35	159,41	0,1852	0,9950	0,61-0,034	42,88	2,7818	0,9578
45	178,37	0,1446	0,9872	0,67-0,043	37,02	2,2830	0,9916
55	175,62	0,1684	0,9946	0,61-0,037	41,14	2,4380	0,9884

\*em [(mg/g)/(mg/L)<sup>1/n</sup>]

Figura 29. Ajustes não lineares das equações de Langmuir (a), Redlich-Peterson (b) e Freundlich (c) às isotermas e isotermas experimentais em linha (b-spline) (d)

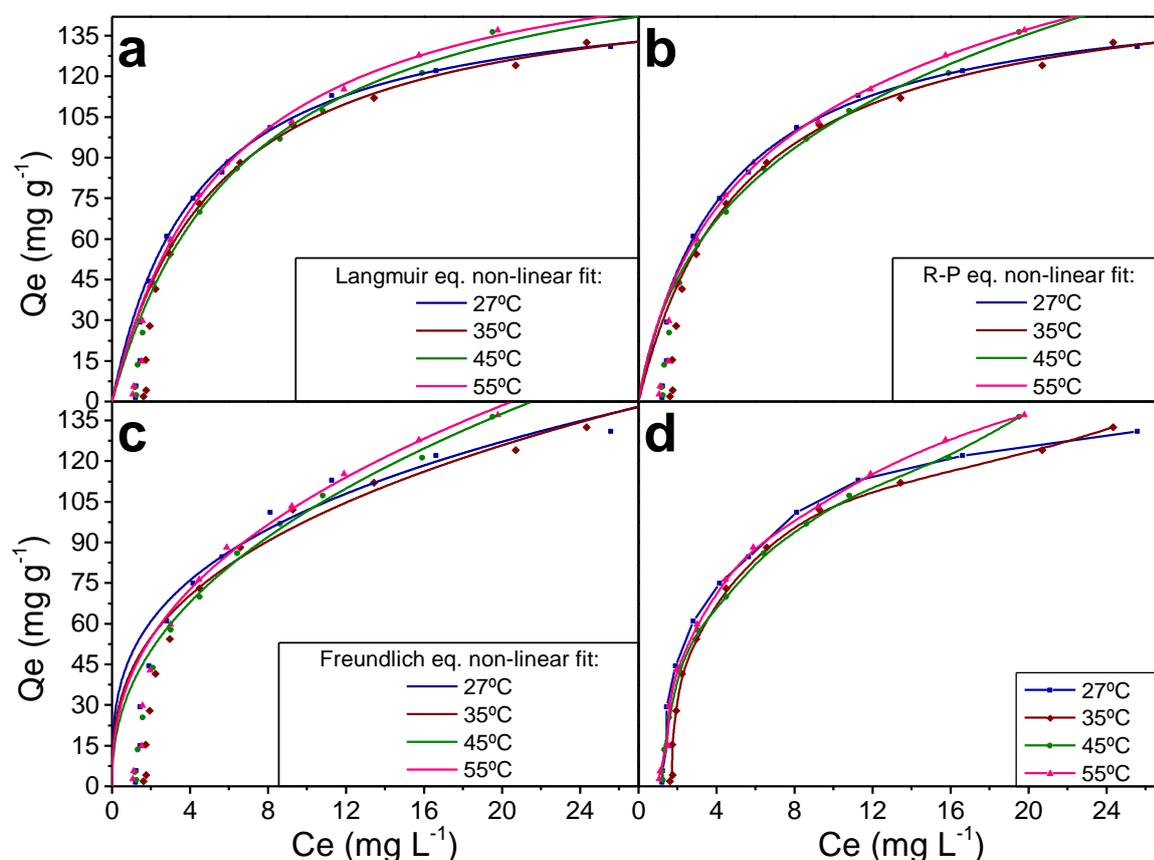


Tabela 16. Parâmetros da equação de Redlich-Peterson

T (°C)	K <sub>RP</sub> (L g <sup>-1</sup> )	a <sub>RP</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-g</sup>	Q <sub>MAX</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	g	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
27	35,20	0,2280	154,39	1,00	0,9960
35	29,52	0,1852	159,40	1,00	0,9937
45	48,64	0,6906	NA	0,73	0,9944
55	40,50	0,3950	NA	0,84	0,9976

Além disso, os ajustes ao modelo Freundlich ainda apresentam R<sup>2</sup><sub>adj</sub>>0,90, indicando também bom ajuste ao modelo<sup>164</sup>, que não pode ser desconsiderado, principalmente a 45°C. Esse resultado pode indicar uma cobertura de 50% da monocamada<sup>107</sup>, porém isso contraria o

aumento de capacidade adsorptiva com relação a outras temperaturas. O que indica que a 45°C o efeito da formação de multicamadas, através de interações entre BPA e BPA já adsorvido, pode estar se sobressaindo à formação da monocamada.

Adiante, o ajuste de Redlich-Peterson (Fig. 28a-d; 30b e tabela 16) também obteve ajuste adequado com  $R^2_{adj} > 0,9900$  para todas temperaturas. O modelo ajuda a confirmar que a 27 e 35°C, o processo adsorptivo se adequa ao modelo de Langmuir, por apresentar  $g=1$ <sup>34</sup>. Assim, a razão entre  $K_{RP}$  e  $a_{RP}$  de Redlich-Peterson consegue prever  $Q_{MAX}$  quando  $g=1$ , e os valores obtido para as temperaturas de 27 e 35°C estão conforme a afirmação (Tabela 15 e 16)<sup>4</sup>.

A 45°C, o valor de  $g$  obtido foi significativamente afastado da unidade, o que significa que a essa temperatura o processo de adsorção observado não segue completamente o modelo de Langmuir como discutido anteriormente, porém como  $a_{RP} < 1$ , também não se pode afirmar que a 45°C o processo segue o modelo de Freundlich perfeitamente<sup>4; 34</sup>.

Voltando a se aproximar ao modelo de Langmuir a 55°C, temperatura na qual obteve-se valor de  $g$  próximo a 1. Porém não segue perfeitamente o modelo de Langmuir, com  $g < 1$ , contrariando resultados da tabela 9.

Observando as isotermas em linha, Fig. 29, nota-se que os comportamentos das isotermas de Redlich-Peterson (Fig. 29b) tem um comportamento mais similar às isotermas experimentais (Fig. 29d). Também que, a 27 e 35°C tem comportamento similar a isoterma de Langmuir (Fig. 29a), que é praticamente idêntica à de Redlich-Peterson nessas temperaturas (Fig. 28a-b).

A 55°C o comportamento das isotermas dos modelos R-P e Langmuir são muito próximos (Fig. 28d), enquanto que a 45°C o comportamento da isoterma de Redlich-Peterson parece ser um intermédio entre os modelos de Langmuir (início da isoterma) e Freundlich (final da isoterma), (Fig. 28c).

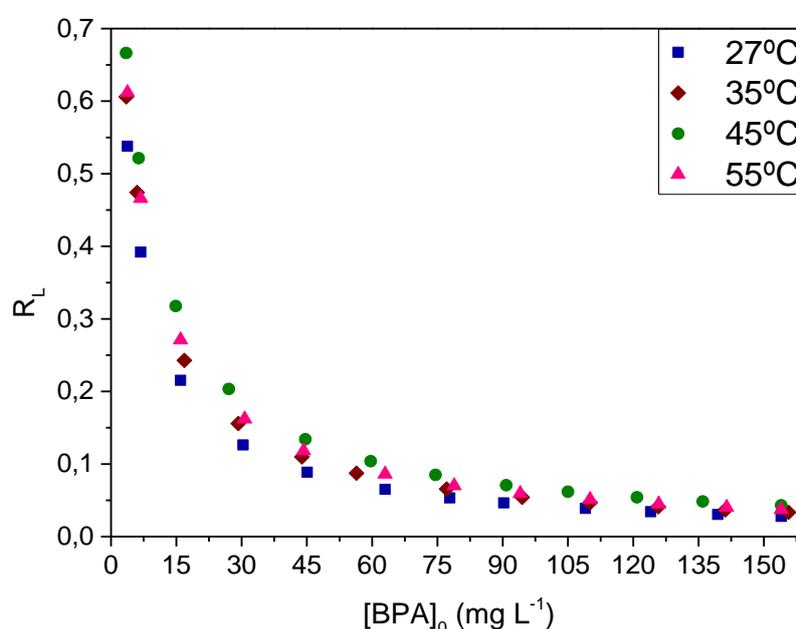
Além de tudo isso, a 27 e 35°C  $R^2_{adj}(\text{Langmuir}) > R^2_{adj}(\text{R-P})$ . Porém a 45 e 55°  $R^2_{adj}(\text{Langmuir}) < R^2_{adj}(\text{R-P})$ . Dessa forma, foi considerado que a 27 e 35°C o processo pode ser interpretado como adsorção em monocamada; e de 45-55°C há uma mistura entre processos de adsorção em monocamada e multicamada acontecendo. Logo, nenhum modelo citado pode ser descartado para as seguintes discussões.

Analisando os resultados do ajuste ao modelo de Langmuir e Freundlich (tabela 15), nota-se que o valor de  $Q_{MAX}$ , aumenta com a temperatura até 45°C, que então apresenta leve redução à

55°C. Já o valor de  $K_F$  possui o comportamento contrário, reduzindo de 27°C a 45°C, e aumentando novamente de 45-55°C (tabela 15), o que corresponde ao aumento de  $Q_{MAX}$ , pois são inversamente proporcionais como indicado pela Eq. 26<sup>107</sup>.

Os valores de  $R_L$  ficaram entre 0 e 1, em todas as concentrações e temperaturas avaliadas (Fig. 30, Tabela 15), o que significa que o processo de adsorção do bisfenol-A pelo P20 é favorável<sup>34; 105</sup>. Os valores de  $n$  obtidos (Tabela 15) ficaram na faixa de  $1 < n < 10$ , indicando também um processo de adsorção favorável<sup>4; 87</sup>.

**Figura 30. Parâmetro de equilíbrio do P20 por concentração inicial de bisfenol-A**



Interpretando-se o fenômeno unicamente pelo modelo de Langmuir, ou seja, considerando apenas a adsorção em uma superfície homogênea, ignorando as interações laterais adsorvato-adsorvato, o aumento de  $Q_{MAX}$  com a temperatura pode estar relacionado com a redução da viscosidade da solução, afetando a difusão do BPA na superfície do carvão, possibilitando que o adsorvato penetre em poros que não conseguiria em temperaturas mais baixas<sup>25; 168</sup>.

Um aumento na capacidade adsorptiva com a temperatura na adsorção de BPA também foi observado por outros autores, usando como adsorventes: carvão e carvão magnético ativado por  $H_3PO_4$  derivados de casca de noz<sup>25</sup>, carvão ativado por  $ZnCl_2$  derivado do endocarpo da macaúba<sup>28</sup>, diferentes materiais de grafeno<sup>40</sup>, e também nanomateriais  $Fe_3O_4@polyaniline$  core-shell<sup>41</sup>.

Conclui-se então que a 27°C o P20 tem sua capacidade máxima de adsorção de bisfenol-A para formar uma monocamada de 154,36 mg g<sup>-1</sup>, que ainda aumenta com a temperatura, com máximo de 178,37 mg g<sup>-1</sup> a 45°C, havendo indícios, mesmo que menos aparentes, de formação de multicamadas.

### 10.3 ESTUDOS TERMODINÂMICOS

#### 10.3.1 Modelo de Dubinin-Radushkevich

Os dados usados para plotar as isotermas (Fig. 28) também foram usados para plotar as curvas que foram ajustadas linearmente seguindo o modelo de Dubinin-Radushkevich (Fig. 31 e P5), o eixo de  $\varepsilon^2$  está em ordem decrescente, para que os pontos combinem visualmente em ordem com as demais isotermas que apresentam  $[BPA]_0$  como eixo das abcissas.

Figura 31. Isotermas do modelo Dubinin-Radushkevich correspondente a estudos com  $[BPA]_0=60-150$  mg L<sup>-1</sup> a 27°C, 35°C, 45°C e 55°C

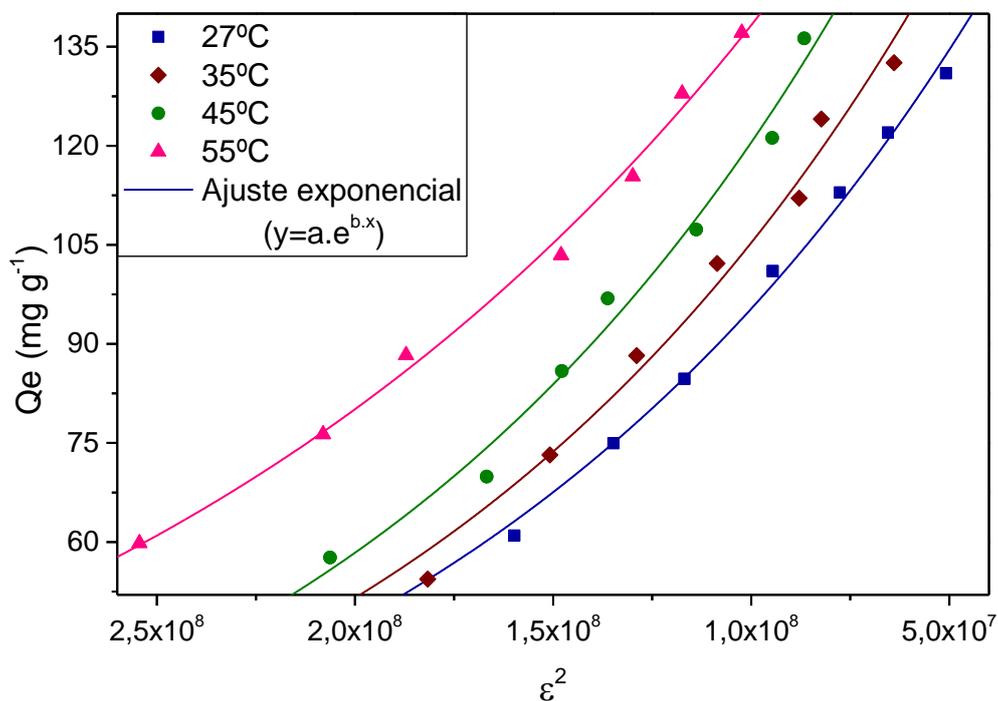


Tabela 17. Parâmetros do modelo Dubinin- Radushkevich para adsorção de BPA em P20

T (°C)	Q <sub>M</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>DR</sub> (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	E  (KJ mol <sup>-1</sup> )
27	189,90	6,89 x 10 <sup>-9</sup>	0,9936	8,52
35	215,17	7,14 x 10 <sup>-9</sup>	0,9803	8,37
45	248,76	7,25 x 10 <sup>-9</sup>	0,9814	8,31
55	238,63	5,46 x 10 <sup>-9</sup>	0,9939	9,57

Em uma interface gás-sólido o modelo D-R se ajusta melhor em altas pressões e é mais suscetível a falhas em baixas pressões, da mesma forma pode-se inferir que ele representa melhor o processo em altas concentrações, em uma interface é sólido-líquido<sup>169</sup>. Por essa razão os principais resultados ajustados ao modelo correspondem a  $[BPA]_0$  de 60-150, Fig. 31, após última mudança de inclinação da curva.

Sendo este, um dos parâmetros para a seleção a partir da mesma concentração inicial para ajustes aos modelos discutidos anteriormente, assim como o fato das mesmas inclinações serem observadas nas isotermas da Fig. 28e, indicando correspondência. O modelo D-R apresentou um bom ajuste aos dados, com valores de  $R^2_{adj}$  próximos da unidade.

O modelo também fornece valores de capacidades máximas de adsorção,  $Q_M$ , que são maiores que os  $Q_{MAX}$  de Langmuir. Esses valores são diferentes porque o modelo D-R postula um mecanismo de preenchimento de volume poro em vez de cobertura em camadas<sup>170</sup>.

Os valores de  $Q_M$  crescem de 27°C a 45°C e reduzem novamente a 55°C, similar ao descrito pelo modelo de Langmuir. Esse aumento pode estar relacionado com o, já citado, auxílio na difusão do adsorbato com o incremento da temperatura<sup>25; 168</sup>.

Valores de  $E$  são comumente usados para identificar se a adsorção é dominada por processo físico ( $E < 8 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) ou químico ( $8 < E < 16 \text{ KJ mol}^{-1}$ )<sup>42</sup>. Zhou et al (2016) dão uma classificação diferente para os valores de  $E$ , movendo a adsorção química para valores  $> 16 \text{ KJ mol}^{-1}$  e referindo-se a  $8 < E < 16 \text{ KJ mol}^{-1}$  como a energia de um processo de troca iônica<sup>41</sup>. Mas o processo aqui estudado certamente não é um processo de troca iônica, pois a carga de BPA é neutra no pH estudado (Capítulo 1, Fig. 23c)<sup>163</sup>.

No entanto, apesar de bem aceita para aplicação em interfaces gás-sólido, qualquer uma dessas suposições pode não atender a uma interface sólido-líquido, pois a quebra das interações solvente-adsorvente e solvente-adsorbato não é considerada quando isso é assumido<sup>42</sup>.

Conclui-se então que a energia livre do processo segundo o modelo D-R se encontra entre 8,3-9,6  $\text{KJ mol}^{-1}$  em módulo e P20 é um material que possui capacidade adsortiva para preenchimento de volume de poros de 189,90  $\text{mg g}^{-1}$  à 27°C que cresce até um máximo 248,76  $\text{mg g}^{-1}$  à 45°C (tabela 17).

### 10.3.2 Comparação entre variações de energia livre

Outra alternativa para a análise de energia livre é o cálculo de  $\Delta G$ , que pode ser feito a partir de diversas constantes presentes na literatura. Um exemplo é o uso do  $K_L$  de Langmuir, porém ele leva a valores diferentes dependendo da unidade utilizada (Fig. 32), e  $\ln$  não deve ser obtido de um valor com unidades<sup>34</sup>.

Milonjić (2007) propõe a utilização do conhecido número de mols de água por litro de solução (55,5 mol L<sup>-1</sup>) como correção para unidades de K<sup>113</sup>. Tran et al. (2017) ainda compilam a evolução desde os estudos de Milonjić até o momento de sua publicação<sup>34</sup>, apresentando  $K_L * M_W * 1000 * 55,5$  proposta da Zhou e Zhou (2014) de correção;  $M_W$  sendo a massa molar do adsorbato<sup>114</sup>. Esses valores estão presentes na Tabela 18.

**Tabela 18. Dados termodinâmicos obtidos a partir da correção de  $K_L$  apresentada na literatura por Zhou e Zhou (2014)**

T (°C)	$\Delta G$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta T$ (°C)	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2_{adj}$
27	-37,12	27-45	56,76	-20,09	0,99999
35	-37,58	27-55	89,77	-10,00	0,40774
45	-38,14	35-55	107,89	-4,17	-0,68386
55	-39,76				

Este cálculo levou a valores de  $\Delta G$  distantes dos resultados usando  $K_L$  com unidades (Fig. 32). Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  obtêm melhor ajustes quando obtidos de 27-45°C ( $R^2_{adj}=0,99999$ ). Assim é possível afirmar, através dos dados na Tabela 18, que de 27-45°C a variação de entalpia indica uma reação exotérmica, na extensão de Lig-H<sup>152</sup>. Já  $\Delta S$  indica um aumento da aleatoriedade na interface sólido solução, após adsorção de BPA<sup>38</sup>. Avaliados de 27-55°C e 35-55°C, os resultados não apresentam  $R^2_{adj}$  recomendados (>0,90) para avaliação pelo modelo de Van't Hoff<sup>34</sup>.

Os resultados de variação de entalpia contrariam o incremento de  $Q_{MAX}$  e redução de  $\Delta G$  com a temperatura, o que parece estar sendo compensado pela variação de entropia positiva, mais alta que valores comuns encontrados na literatura (-215 a -46 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-124; 36; 38; 171</sup>) a qual favorece a espontaneidade do processo com o incremento de temperatura.

O aumento da entropia favorecer a adsorção pode ter associação com a participação de interações hidrofóbicas ( $I_{HFO}$ ) no processo adsortivo estudado<sup>159; 160</sup>. Valores positivos de  $\Delta S$

também já foi relatado na literatura na adsorção de BPA por nanomateriais núcleo-casca Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polianilina<sup>41</sup>, e carvão ativado com suporte magnético<sup>25</sup>.

O aumento da entropia então poderia ser justificado por uma heterogeneidade de distribuição de sítios ativos, num material rico em sítios ativos (confirmado pelos estudos cinéticos de difusão intrapartícula, modelo PSO) que concede maior graus de liberdade às moléculas adsorvidas<sup>172</sup>.

Tran et al (2017) também apresentam uma correção, proposta na literatura, para o uso da constante de Freundlich de forma a eliminar as unidades; multiplicando-a por  $\frac{d}{1000} * (\frac{10^6}{d})^{1-n}$ ; com d sendo a densidade da água pura<sup>34</sup>. Os valores de  $\Delta G$  obtidos foram de -15,92 (27°C); -14,59 (35°C); -11,82 (45°C); -13,87 (55°C) KJ mol<sup>-1</sup>.

Indicando que a adsorção em multicamadas é menos espontânea do que a monocamada no processo estudado, de acordo com as correções já propostas pela literatura. Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  obtidos pelo modelo de Van't Hoff foram respectivamente de -22041,96 e -68,71 KJ mol<sup>-1</sup> ( $R^2_{adj}=0,9604$ ) quando selecionada a faixa de temperatura de 27-45°C.

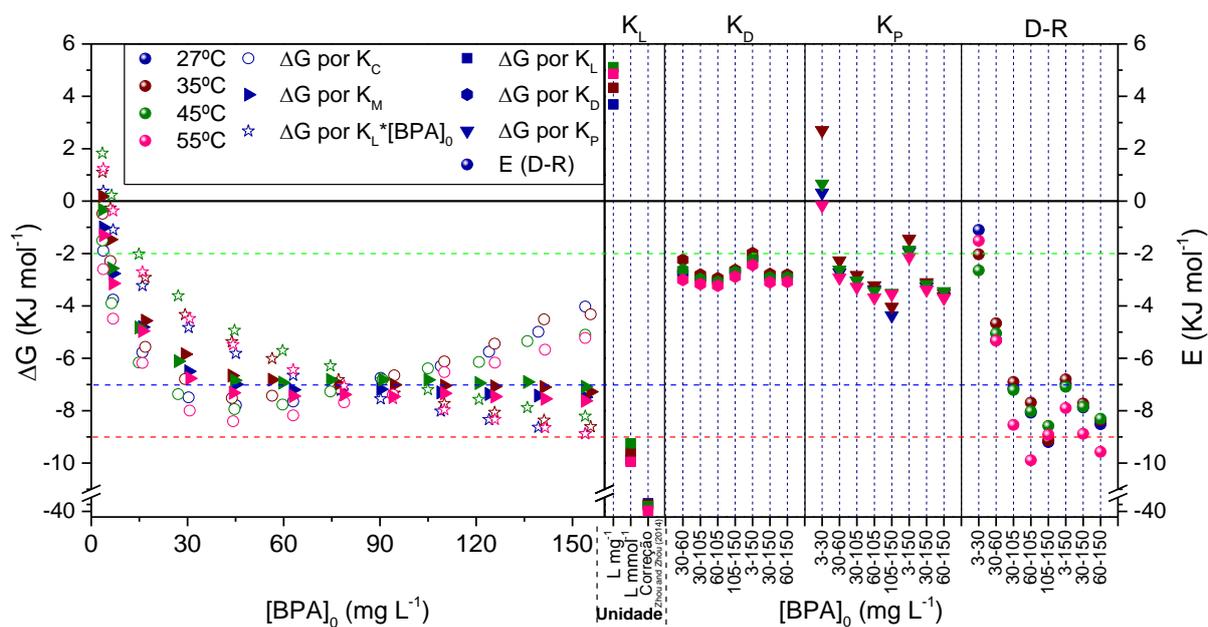
Esses modelos descrevem a interação entre BPA e a superfície numa situação matematicamente simulada de inexistência de solvente, útil para determinação da extensão dessa interação. Porém, distanciando-se da realidade da adsorção em fase aquosa, cujas energias envolvidas na quebra de interações com moléculas do solvente são uma etapa obrigatória.

Assim, também foi proposto a avaliação de outros métodos que possam descrever o processo termodinamicamente, de uma forma a também considerar as interações com o solvente, buscando informações sobre o mecanismo de adsorção em fase aquosa. Para uma análise comparativa, os resultados de variações de energia livre de Gibbs-Helmholtz ( $\Delta G$ ) calculadas por diferentes constantes e da variação de energia livre do modelo de D-R (E) calculados são mostrados na Fig. 32.

A maioria dos valores de  $\Delta G$  obtidos, foram negativos. Havendo poucas exceções de valores calculados a partir de  $K_C$  e  $K_P$  para soluções de baixa concentração e  $K_L$  com unidade L mg<sup>-1</sup>. Portanto, pode-se concluir que, em solução aquosa, a adsorção do BPA sobre P20 é um processo espontâneo<sup>38; 41</sup>. Sendo a razão a qual, os valores de E são mostrados na figura como valores negativos. É possível observar também que a grande maioria dos valores obtidos se encontram entre -7 (linha tracejada azul) e -9 (linha tracejada vermelha) KJ mol<sup>-1</sup>.

Os valores de  $K_D$  e  $K_P$  estão distantes dos demais modelos, o que pode indicar que estes modelos não descrevem muito bem o processo de adsorção do BPA pelo P20 no equilíbrio. Porém estão comparáveis ao valor de  $E_{3-30\text{mg/L}}$  e  $\Delta G$  calculado pelo  $K_C$  médio da faixa de concentração de  $\sim 3-6 \text{ mg L}^{-1}$  (Fig. 32, linha tracejada verde), o que concorda com o já descrito na literatura sobre essas constantes representarem bem processos adsorptivos em baixas concentrações iniciais<sup>34</sup>.

**Figura 32. Comparação visual dos resultados de energia livre para o processo de adsorção de BPA por P20 calculado a partir da equação de Gibbs-Helmholtz para isotermas ( $\Delta G$ ) e do modelo Dubinin-Radushkevich ( $E$ )**



Dentre as constantes utilizadas, foi proposto um novo ajuste a  $K_L$ , multiplicando-a pela concentração inicial de adsorvato utilizada no experimento ( $K_L \cdot [\text{BPA}]_0$  ou  $K_L \cdot C_0$ ).  $K_L$  estaria relacionado ao potencial da superfície em atrair o adsorvato e formar uma monocamada e  $[\text{BPA}]_0$  está relacionado à quantidade de adsorvato disponível para o fenômeno de transferência de massa, assim como sua proporção em relação ao solvente. A mudança na energia livre calculada por  $K_L \cdot [\text{BPA}]_0$  mostrou-se mais concordante com os resultados de outros modelos do que quando  $K_L$  tem unidades.

Ainda na Fig. 32, observa-se que  $E_{60-150\text{mg/L}}$  tem boa proximidade com os valores obtidos para  $K_C$  em  $[\text{BPA}]_0 \sim 45 \text{ mg L}^{-1}$  e com  $K_L \cdot [\text{BPA}]_0$  em níveis de saturação mais altos. Enquanto  $E_{30-150\text{mg/L}}$  encontra as curvas de  $K_C$  e  $K_L \cdot [\text{BPA}]_0$  onde essas se encontram, concentração inicial de aproximadamente  $75 \text{ mg L}^{-1}$  (27 e 35°C) e  $90 \text{ mg L}^{-1}$  (45 e 55°C).

Com isso, pode-se dizer que o uso das constantes  $K_C$  e  $K_L*[BPA]_0$  parecem ser os modelos que mais concordam entre si e com o modelo de D-R, que apresenta  $R^2_{adj}$  adequado para descrever o processo (tabela 17). Logo, conclui-se que estes modelos podem descrever bem o equilíbrio do processo estudado.

### 10.3.3 Interpretação da variação de energia livre de Gibbs

Já foi-se discutido que o uso de  $K_L*[BPA]_0$  considera tanto a atração da superfície quanto a disponibilidade de adsorvato em um único termo, porém desconsidera condições de equilíbrio. Já  $K_C$  considera a diferença de concentração (inicialmente e no equilíbrio), mas não considera detalhes sobre a superfície do material. Portanto, devido a sua complementaridade, essas constantes foram escolhidas para interpretação e obtenção dos parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ).

Somado a isso, foi proposta também a interpretação da média entre essas duas constantes, que foi denominada  $K_M$ , para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, comparando-os aos valores obtidos pelos modelos separadamente (Fig. 32-36). De modo que:

$$K_M = \frac{K_L C_0 + K_C}{2} = \frac{K_L C_0 C_e + C_0 - C_e}{2 C_e} \quad (15)$$

Além de serem modelos que permitem a avaliação do processo nas diferentes concentrações separadamente, possibilitando observar a evolução energética do processo com o incremento da concentração e em diferentes temperaturas, o que pode revelar detalhes do mecanismo de adsorção de BPA em fase aquosa.

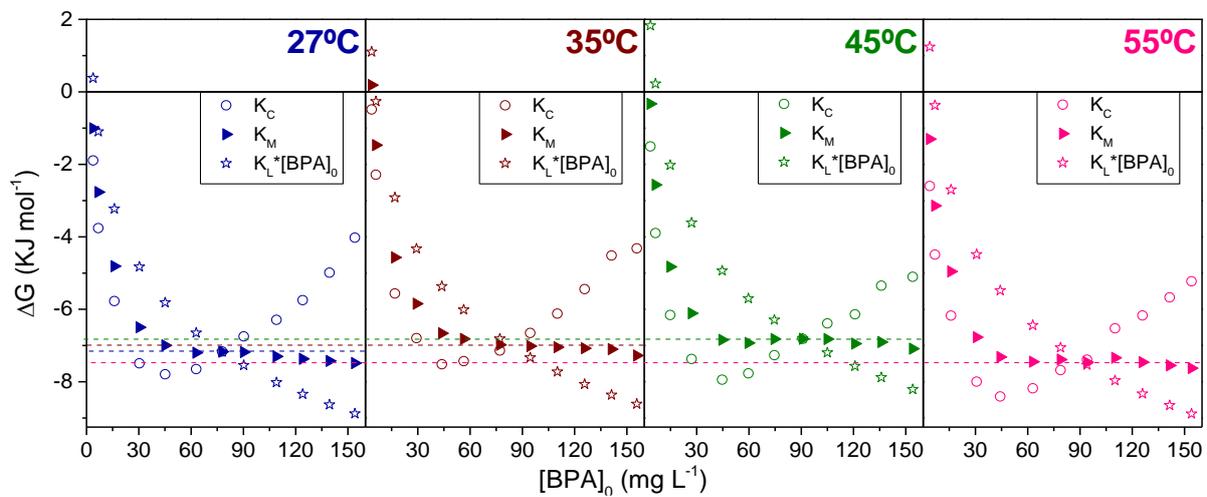
Os resultados de  $\Delta G_{KM}$  (Fig. 33) compartilham tendências semelhantes às das isotermas (Fig. 28e) e isotermas de D-R (Fig. P5-P6), o quarto ponto ( $[BPA]_0 \sim 30 \text{ mg L}^{-1}$ ) sendo o início de um ponto de inflexão, que dois pontos depois ( $[BPA]_0 \sim 60 \text{ mg L}^{-1}$ ) leva a um certo patamar, ainda com leve inflexão. Como a curva do modelo DR descreve a energia do processo através do coeficiente angular<sup>42; 173</sup>, mudanças na inclinação, significam uma mudança no comportamento energético do processo, suportando os resultados de  $\Delta G_{KM}$ .

Além disso, o patamar de mudança na energia livre de Gibbs é estabelecido na faixa a 6,8-7,5  $\text{KJ mol}^{-1}$ . Coincidente ao encontro das curvas originais ( $\Delta G_{Kc}$  e  $\Delta G_{Kl*C_0}$  em  $[BPA]_0 \sim 75-90 \text{ mg}$

$L^{-1}$ ) e é próximo  $E_{30-150\text{mg/L}}$  (Fig. 32, linha tracejada azul). Assim, essas informações suportam a utilização dos parâmetros termodinâmicos obtidos utilizando a constante  $K_M$  como uma forma coerente de interpretar o processo de adsorção do BPA pelo P20.

Comparando o comportamento de  $\Delta G_{K_m}$  por  $[\text{BPA}]_0$  em diferentes temperaturas na Fig. 33, nota-se que a  $27^\circ\text{C}$  a variação da energia livre encontra um limiar próximo a cerca de  $-7,2 \text{ KJ mol}^{-1}$  que inicialmente apresenta crescimento a  $35^\circ\text{C}$  ( $-7,0 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) e  $45^\circ\text{C}$  ( $-6,8 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), indicando que de  $27-45^\circ\text{C}$  há uma perda na espontaneidade de adsorção<sup>40</sup>.

**Figura 33. Mudanças de energia livre pela concentração inicial de adsorvato e em diferentes temperaturas calculadas pela equação de Gibbs-Helmholtz para isotermas**



Mas há diminuição de  $\Delta G_{K_m}$  com o aumento da temperatura de  $45-55^\circ\text{C}$  ( $-7,5 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), o que indica que um aumento subsequente para temperaturas mais altas leva a uma adsorção mais espontânea<sup>40</sup>. Concordando em evolução energética com o modelo D-R e fases iniciais das isotermas (Fig. 28), porém contrariando o incremento de capacidade adsorvativa de  $27-45^\circ\text{C}$  e perda de  $45-55^\circ\text{C}$ .

É provável que a distinção entre os comportamentos de energia livre (perda de espontaneidade de  $27-45^\circ\text{C}$  e ganho  $45-55^\circ\text{C}$ ) e capacidades adsorvativas (ganho em adsorção de  $27-45^\circ\text{C}$  e perda/estabilização de  $45-55^\circ\text{C}$ ) se dê pelo comportamento geral das isotermas, uma vez que é notável a diminuição de  $Q_e$  em  $C_e$ 's menores de  $27-45^\circ\text{C}$  ( $\uparrow\Delta G_{K_m}$ ), porém com as isotermas de  $35$  e  $45^\circ\text{C}$  ultrapassando a de  $27^\circ\text{C}$  ao final ( $\uparrow Q_{\text{MAX};27-45^\circ\text{C}}$ ). Com a isoterma de  $55^\circ\text{C}$  de modo geral apresentando  $Q_e$ 's muito próximos ou mais altos que  $27^\circ\text{C}$  (Fig. 28e e 30d).

Comparando esses resultados com as isotermas de Redlich-Peterson (Fig. 28a-d) e às isotermas experimentais (Fig. 28e; 30d), algumas observações interessantes podem ser feitas. Nota-se que as isotermas a  $27^\circ\text{C}$  tem um comportamento que parece começar a mudar a  $35^\circ\text{C}$ , a qual

obtem adsorção prejudicada em concentrações iniciais mais baixas, porém que cresce em concentrações iniciais mais altas, chegando à região entre 135-150 mg L<sup>-1</sup> com uma adsorção equivalente à de 27°C.

A 45°C esse efeito parece ser ainda mais adiantado, com a adsorção a 45°C comparando-se a de 27°C em concentrações iniciais entre 105-135 mg L<sup>-1</sup> e então ultrapassando-a. Esse adiamento da obtenção de uma quantidade adsortiva equivalente à de 27°C, concorda com a redução da espontaneidade nas referidas transições de temperatura (Fig. 28 e 34). Porém não explica o adiantamento desse efeito a 45°C, se comparado a 35°C.

A 55°C a adsorção é comparável a 27°C já em concentrações mais baixas, o que concorda com a grande maioria dos modelos termodinâmicos que indicam essa como sendo a temperatura de maior espontaneidade de reação (Fig. 32). Esse fato concorda tanto com as capacidades adsortivas de D-R e Langmuir, com exceção da transição de 45-55°C, que, novamente, se explica melhor pelo comportamento geral da isoterma.

Como a constante  $K_M$  deriva da constante de Langmuir, esse comportamento de  $\Delta G_{K_m}$  pode ser indicio de uma perda na espontaneidade em processos iniciais de formação da monocamada, até 45°C, temperatura na qual a multicamada é mais evidente e segue melhor o modelo de Freundlich do que o de Langmuir. Com o incremento da temperatura até 55°C, algum mecanismo volta reestabelecer a monocamada, havendo aumento da espontaneidade prevista pelo modelo.

O comportamento das curvas de  $\Delta G_{K_c}$ , diferenciam-se do descrito acima. Observando-se principalmente a partir do ponto de  $\Delta G_{K_c}$  mais baixo ( $[BPA]_0 \approx 45$  mg L<sup>-1</sup>), nota-se que há um incremento em seu valor de 27-35°C que então a apresenta comportamento decrescente de 35-55°C. O aumento da espontaneidade de 35-45°C está de acordo com o aumento de capacidades adsortivas e explica o adiantamento da obtenção de uma quantidade adsortiva equivalente à de 27°C que ocorre de 35-45°C (Fig. 28).

Valores negativos de  $\Delta G$  para adsorção de bisfenol-A também foram encontrados por outros autores na literatura na aplicação de carvão ativado por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>24; 36; 38</sup>, outros materiais de carbono<sup>22; 39; 40</sup> e diferentes materiais também<sup>41; 165</sup>. Embora nesses estudos fosse mais comum o aumento de  $\Delta G$  com a temperatura, sua diminuição com a temperatura também foi observada em alguns deles<sup>25; 40; 41</sup>.

### 10.3.4 Variações de entropia e entalpia: Modelo de Van't Hoff

Para melhor entender a termodinâmica das diferentes partes do processo, as variações de entropia e entalpia foram obtidas a partir do modelo de Van't Hoff (Fig. 34) em toda a faixa de temperatura estudada (27-55°C) e também selecionando uma faixa de temperaturas mais baixas (27-45°C) e mais altas (35-55°C) (Fig. 35).

Embora muitos autores façam a suposição de que os valores de  $\Delta H$  podem indicar se a adsorção é física ou química, essa suposição pode não servir para uma interface sólido-líquido, pois a quebra das interações solvente-adsorvente e solvente-adsorbato não são consideradas quando isso é assumido<sup>42</sup>. O mesmo pode ser dito sobre a magnitude dos valores de  $\Delta G$ <sup>42</sup>. A não ser que haja a devida correção<sup>34</sup>, como discutido e realizado anteriormente.

Em meio aquoso, para que ocorra a adsorção primeiramente deve haver a quebra das ligações entre adsorbato-solvente e adsorvente-solvente, um processo endotérmico, que eleva a aleatoriedade do sistema ( $\Delta H$  e  $\Delta S$  positivos). Para que então possa ocorrer a formação ligações entre adsorvente-adsorbato, o que configura o processo de adsorção. Como ligações são formadas, esse processo é exotérmico e reduz os graus de liberdade do sistema ( $\Delta H$  e  $\Delta S$  negativos)<sup>42</sup>.

Buscando comparação com as variações de energia livre obtida pelo modelo de Gibbs-Helmholtz, foram obtidos valores de variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{K_mVH}$ ) para cada temperatura, derivados dos  $\Delta H_{K_m}$  e  $\Delta S_{K_m}$  obtidos por Van't Hoff (Fig. 35), através da Eq. 34. Os resultados estão exibidos na Fig. 36 e Tabela P5.

Os dados escolhidos foram avaliados de acordo com o ajuste erro relativo (ER) entre  $\Delta G_{K_mVH}$  e  $\Delta G_{K_m}$  (Tabela P5), sendo escolhidos os valores de menor ER. A grande maioria dos ER escolhidos foram menores que 3%; exceto para  $C_0 \sim 3 \text{ mg L}^{-1}$  e de 27-35°C para  $C_0 \sim 6 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os dados que melhor se adequaram para a temperatura de 27°C, foram dos parâmetros obtidos pelo modelo de Van't Hoff na faixa de 27-45°C. Para essa temperatura foram encontrados erros relativos (em módulo) bastante altos através da equação da reta de 35-55°C (6-17%,  $C_0 \geq 15 \text{ mg L}^{-1}$ ; 68-185%,  $C_0 \leq 6 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Opostamente, a 55°C todos os dados utilizados foram os obtidos a partir dos dados na faixa de 35-55°C, além da obtenção de altos erros relativos a partir da equação da reta de 27-45°C (9-15%,  $C_0 \geq 45 \text{ mg L}^{-1}$ ; 33-124%,  $C_0 \leq 6 \text{ mg L}^{-1}$ ). Comprovando que realmente há uma diferença entre os mecanismos que ocorrem às temperaturas mais extremas estudadas.

Figura 34. Plot de Van't Hoff para a obtenção de parâmetros termodinâmicos usando  $K_L^*[BPA]_0$  (a),  $K_C$  (b) e  $K_M$  (c) como constantes de equilíbrio

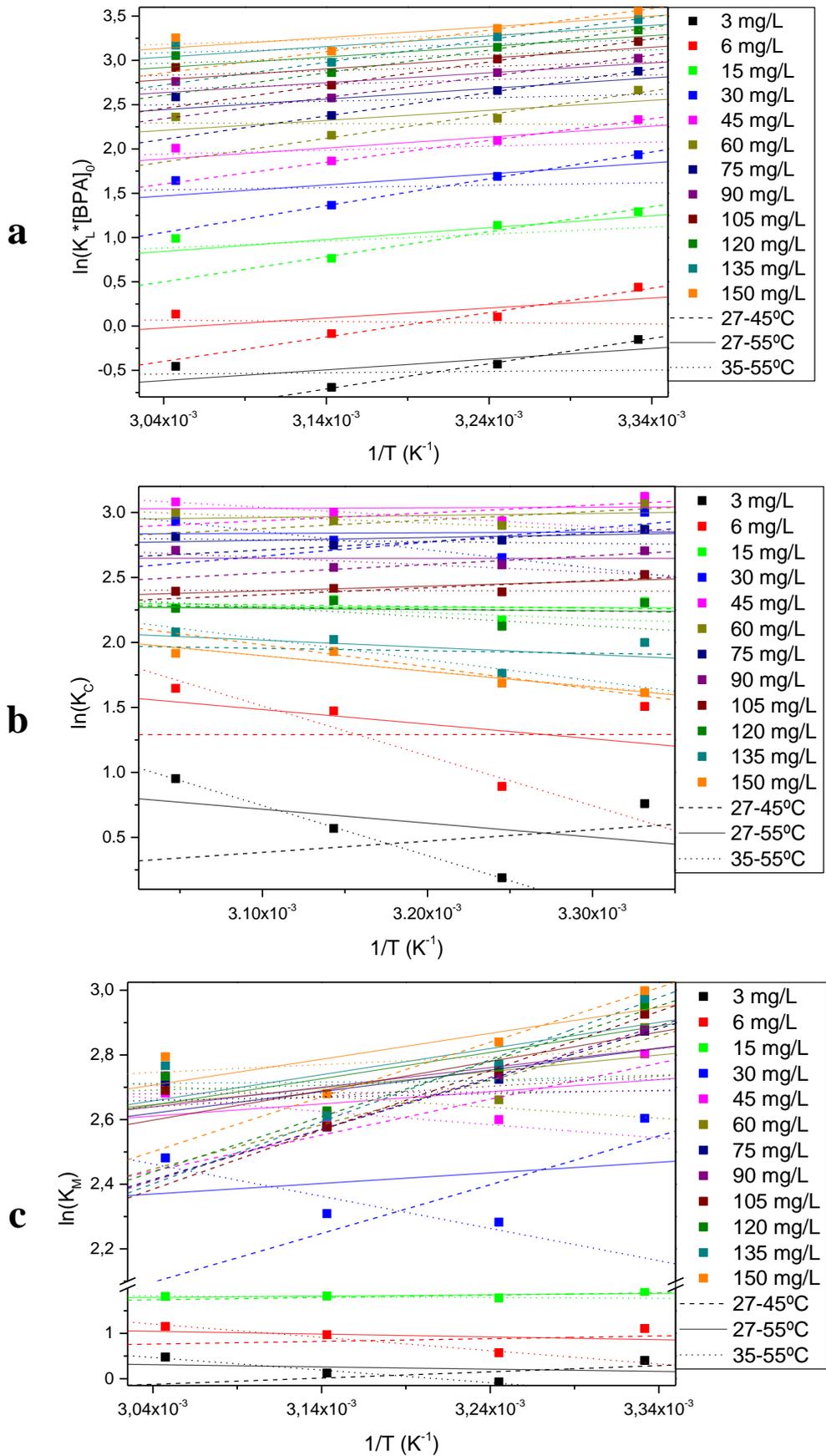
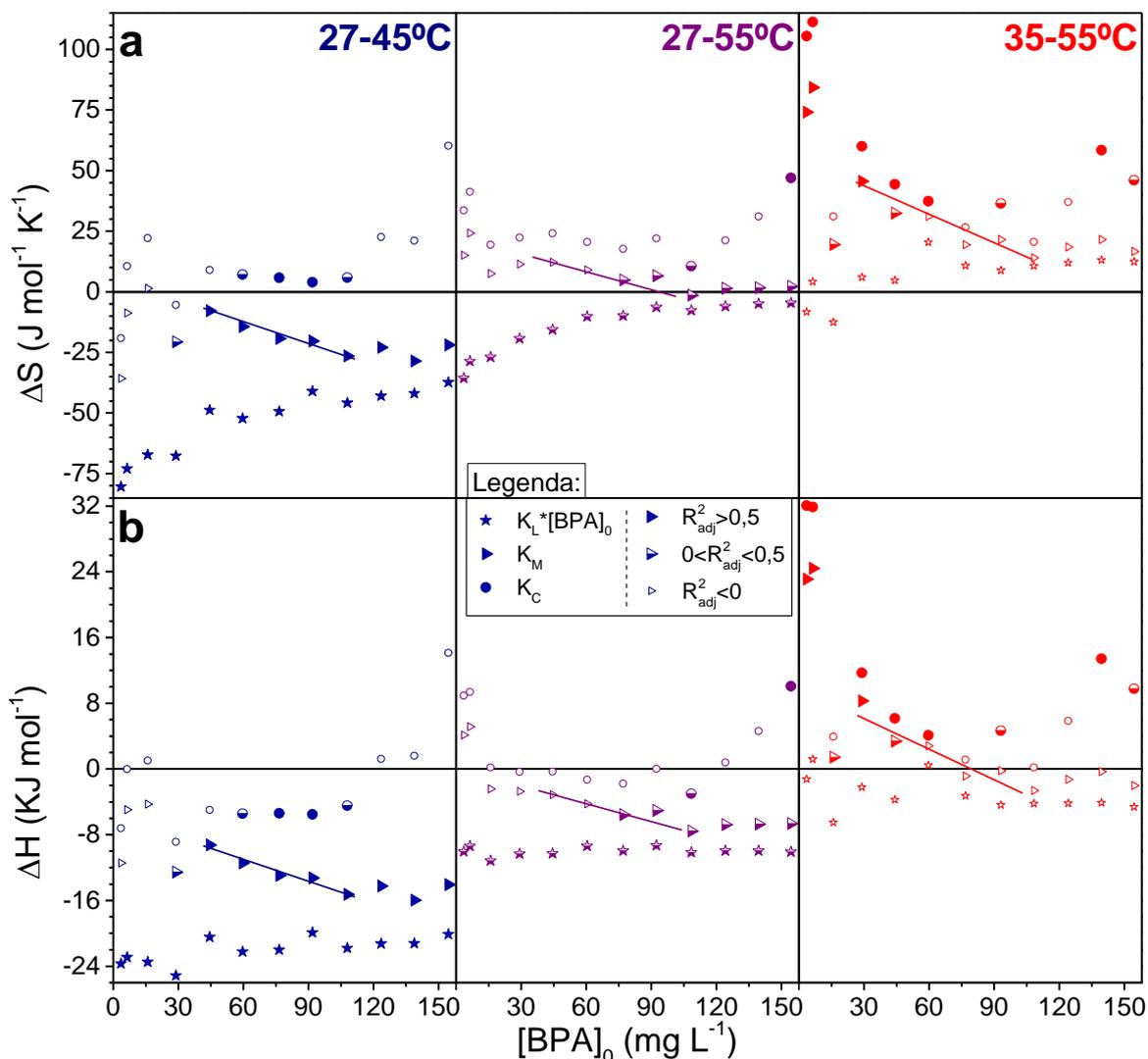


Figura 35. Variação de entropia (a) e entalpia (b) em separadas faixas de temperatura por concentração inicial de BPA

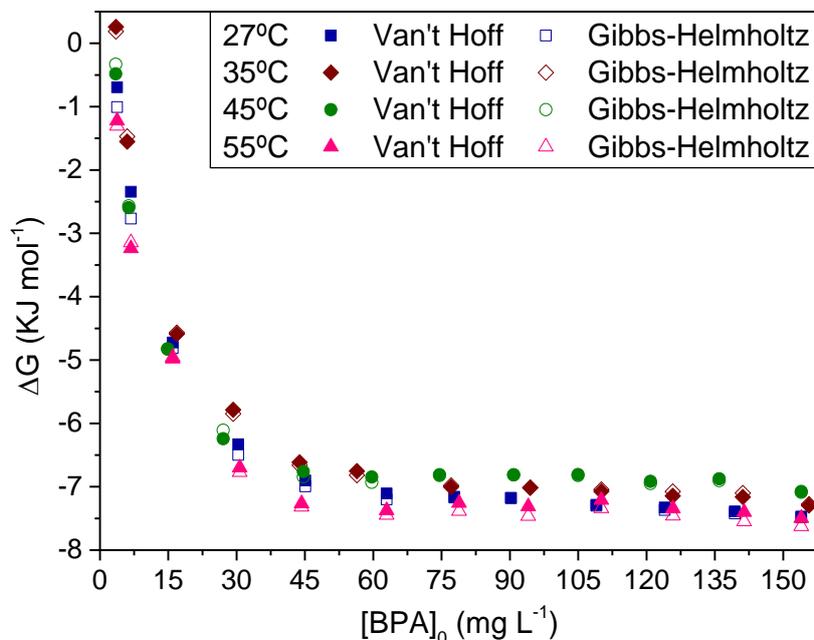


Para 35°C foram escolhidos os dados de 35-55°C para  $[BPA]_0 \leq 60 \text{ mg L}^{-1}$ , e de 27-45°C para os resultados de  $[BPA]_0 \geq 75 \text{ mg L}^{-1}$ ; para 45°C os pontos de  $C_0$  aproximadamente 3 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$  foram obtidos utilizando parâmetros de 35-55°C, de aproximadamente 6 e  $15 \text{ mg L}^{-1}$  utilizaram de dados obtido de 27-55°C e o restante ( $[BPA]_0 \geq 45 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizou dados da curva de 27-45°C.

Os parâmetros obtidos pela curva de 27-45°C podem descrever muito bem a adsorção a 27°C; sendo ainda a faixa de temperatura cujas curvas  $1/T$  por  $\ln(K)$  obtiveram mais valores de  $R^2_{adj} > 0,90$  por  $[BPA]_0$  para as constantes  $K_L*[BPA]_0$  e  $K_M$  (Fig. 34, Tabela P4). Sendo que  $\Delta H_{Kl*C_0}$  ainda encontra um certo patamar entre -20 e -22  $\text{KJ mol}^{-1}$  (Fig. 35), similar a correção já presente na literatura (-20,09  $\text{KJ mol}^{-1}$ , Tabela 18), porém resultam em  $\Delta S$  bem distantes.

A 35 e 45°C os  $|ER|$  tanto da curva de 27-45°C, quanto de 35-55°C em grande maioria ( $C_0 \geq 15$  mg L<sup>-1</sup>) foram  $\leq 5\%$  indicando que a essas temperaturas a adsorção de BPA pelo P20, tem caráter dos dois mecanismos.

**Figura 36. Comparação de mudança de energia livre obtidos pelos modelos de Gibbs-Helmholtz e Van't Hoff**



A 55°C os dados obtidos são mais incertos pois encontram boa correspondência apenas às curvas de 35-55°C de  $1/T$  por  $\ln(K_M)$ , as quais não possuem  $R^2_{adj}$  adequado ao modelo de Van't Hoff (Fig. 34, Tabela P4), porém a proximidade com os resultados de  $\Delta G_{K_M}$  obtidos pelo modelo de Gibbs-Helmholtz dão alguma validade à interpretação dos resultados nessa faixa de temperatura.

Observando a faixa de temperatura completa, 27-55°C, os valores de  $\Delta S_{K_M}$  são predominantemente positivos (Fig. 35a), sugerindo o aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução<sup>40; 168</sup>, indicando que a dessorção de moléculas de água da superfície do material e/ou liberação de moléculas de água na esfera de hidratação do BPA está tendo um efeito maior do que a adsorção de BPA sobre a entropia do processo ou que após adsorção o BPA ainda possui grau de liberdade que favorecem a adsorção.

Entre 27-55°C, os valores de  $\Delta H$ , foram em sua maioria negativos, portanto, a reação é exotérmica (Fig. 35b), conforme relatado anteriormente na literatura para a adsorção de BPA tanto para materiais carbonáceos, como outros materiais<sup>17; 22; 24; 39</sup>. Valores negativos de  $\Delta H$

indicam que, de 27-55°C, a adsorção de moléculas de BPA na superfície do P20 está tendo um efeito maior na variação de entalpia do que a quebra das ligações H<sub>2</sub>O-P20 e H<sub>2</sub>O-BPA.

No entanto, ao dividir o processo em duas faixas de temperatura separadas, fica claro que os resultados de 27-55°C são uma sobreposição de eventos.

Em temperaturas mais baixas, 27-45°C, a natureza exotérmica do processo se torna ainda mais aparente (Fig. 35b). Já a variação de entropia muda de comportamento, passando a ser negativa (Fig. 35a). Indicando a redução dos graus de liberdade no sistema, devido ao aumento das moléculas adsorvidas. Nessa faixa de temperatura, a variação de entalpia negativa tem um efeito maior sobre  $\Delta G$  do que a variação de entropia negativa, pois favorece os resultados espontâneos, enquanto  $\Delta S$  negativa, por si, reforçaria o contrário.

Quando avaliado de 35-55°C, os resultados indicam um processo endotérmico dominando o mecanismo de adsorção (Fig. 35b). A natureza endotérmica desta etapa no processo pode ser devida à dessorção de moléculas de água de sítios ativos ou referente a quebra de interações do solvente com o adsorbato. O que também justificaria o aumento entrópico, dados  $\Delta S$  positivos (Fig. 35a). Nessa faixa de temperatura, a variação de entropia positiva tem um efeito maior sobre  $\Delta G$  do que a variação de entalpia positiva, pois favorece os resultados espontâneos, enquanto  $\Delta H$  positivo por si, contrariariam esse resultado.

Como 35 e 45°C são temperaturas comuns a todas as faixas estudadas, as diferenças apontadas são decorrentes da diferença entre o que ocorre nas temperaturas de 27 e 55°C. Além disso, os resultados cinéticos e termodinâmicos indicam que os processos que ocorrem a 35 e 45°C representam uma transição entre os mecanismos que ocorrem a 27 e 55°C.

Portanto, pode-se afirmar que a 27°C há um processo de formação de monocamada, que decorre de uma reação exotérmica com a redução de graus de liberdade do sistema. Enquanto que a 55°C há uma reação endotérmica, dependente de um aumento entrópico.

Os valores de  $\Delta H_{K_m}$  e  $\Delta S_{K_m}$  parecem flutuar em torno de um decaimento linear na faixa de  $[BPA]_0 \sim 30-105 \text{ mg L}^{-1}$ . Como  $K_M$  é uma constante derivada da constante de Langmuir, o final dessa redução pode indicar a completude da monocamada. O que pode ser reforçado ao observar-se na figura 28c-d (45-55°C) os correspondentes três últimos pontos parecem seguir uma tendência que foge da curva de Langmuir em direção a curva de Freundlich.

Na faixa de 35-55°C, é observável, como ao final da redução linear, há um leve incremento tanto de  $\Delta H_{K_m}$  e  $\Delta S_{K_m}$ , Fig. 35. O que pode, justamente, estar relacionada a formação da

multicamada com interações BPA-BPA sendo de menor energia, do que quando as interações são entre BPA e a superfície, ou presença de interações hidrofóbicas que distanciam o processo do modelo de Langmuir. De modo que a formação de interações (exotérmicas) teriam menor efeito compensativo sobre as quebras de interações (endotérmicas), levando a valores de  $\Delta H_{Km}$  mais altos.

Também resultando em um sistema com mais elevado grau de liberdade (interações mais fracas), do que quando as interações são realizadas diretamente com a superfícies (interações mais fortes). A diferença ao final dessas isotermas é ainda mais observável na figura 28e, onde é possível observar que as tendências finais ( $[BPA]_0 > 105 \text{ mg L}^{-1}$ ) à 55°C (linha tracejada vermelha) são diferentes de 27°C (linha tracejada azul), com 35 e 45°C aparentando uma transição entre esses comportamentos.

Já de 27-45°C o incremento nos parâmetros não é observado, o que pode ser devido à baixa ou não formação de multicamadas nas temperaturas de 27 e 35°C, cujos pontos finais continuam a seguir bem a tendência do modelo de Langmuir, justificando o fato destas temperaturas obterem menor  $R^2_{adj}$  correspondente ao ajuste não-linear do modelo de Freundlich, comparadas as outras (tabela 15).

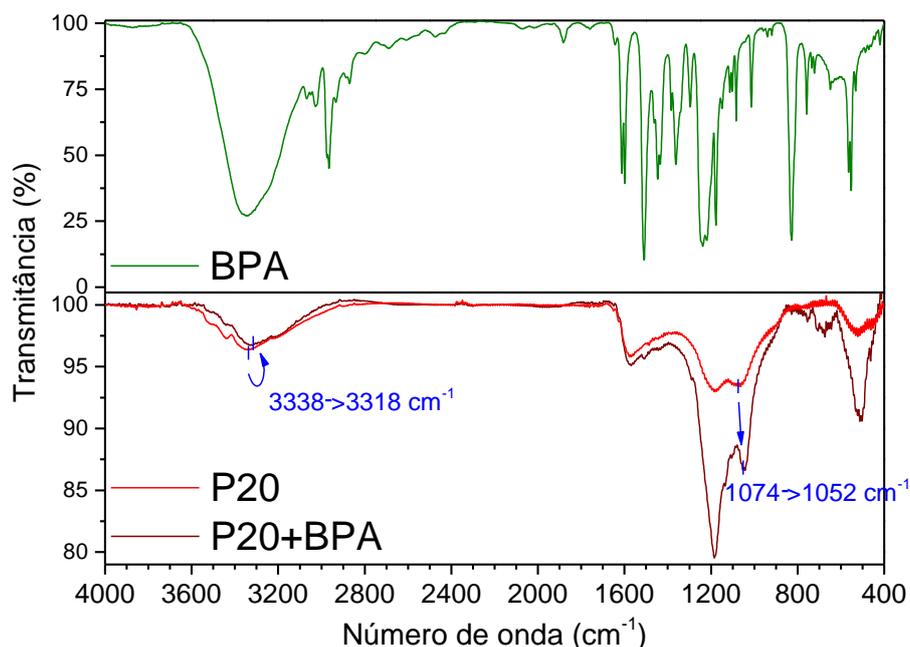
A discussão acima confirma a transição que parte de um mecanismo de reação exotérmica com redução da entropia a 27°C, que em seguida se encontra em uma espécie de estado de transição com características de ambas as extremidades a 35 e 45°C; e chegando a 55°C com um mecanismo predominantemente endotérmico com o aumento dos graus de liberdade do sistema.

## 10.4 MECANISMO DE ADSORÇÃO

### 10.4.1 Estudo de interações superficiais por FTIR

A Figura 37 apresenta os espectros FTIR do BPA, além dos espectros do P20 antes e depois da adsorção do poluente emergente. No espectro do bisfenol-A (Fig. 37), uma banda característica de estiramento da ligação O—H de fenol pode ser observada em torno de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas entre  $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento de  $C_{sp2}\text{—H}$  dos anéis aromáticos. A banda próxima a  $2960 \text{ cm}^{-1}$  refere-se a  $C_{sp3}\text{—H}$ <sup>174</sup>.

Figura 37. Espectros infravermelhos com transformada de Fourier de BPA e P20 antes e depois da adsorção; análise em pastilhas de KBr com mesma massa para as diferentes amostras



Três bandas muito evidentes próximas a 1600, 1500 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  são do harmônico dos anéis aromáticos, referindo-se ao estiramento C=C em ressonância. A banda próxima a 1450  $\text{cm}^{-1}$  também pode se referir à deformação assimétrica do alceno  $\text{CH}_3$ .

A banda forte centrada próximo a 1240  $\text{cm}^{-1}$  e a banda próxima a 1180  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao trecho C—O do fenol. Centrado próximo a 830  $\text{cm}^{-1}$  existe uma banda que se refere à deformação C—H fora do plano em um anel aromático dissubstituído<sup>174</sup>.

Comparando os espectros antes e depois da adsorção do BPA pelo P20 (Fig. 37), nota-se mudanças no espectro que podem explicar o mecanismo de adsorção. Dentre essas diferenças existe um leve deslocamento no centro da banda referente à ligação O—H para um número de onda menor, sendo deslocado de 3338  $\text{cm}^{-1}$  para 3318  $\text{cm}^{-1}$ , isso é comumente atribuído à formação de ligações de hidrogênio (Lig-H) entre o adsorvato e a superfície do *hydrochar*<sup>24; 36; 89</sup>.

Há também um deslocamento da banda centrada em 1074  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do P20 para 1052  $\text{cm}^{-1}$  no espectro pós-adsorção, o que é indicativo da interação entre os grupos O—H do P20 e do bisfenol-A<sup>38</sup>.

A banda próxima a 1570  $\text{cm}^{-1}$  muda de intensidade, que aumenta, o que pode ser devido à adsorção do BPA na superfície do carvão, indicando um aumento das estruturas aromáticas com ligações C=C na superfície<sup>87; 175</sup>.

Há também um aumento na intensidade das bandas próximas a 1185 e 1060  $\text{cm}^{-1}$ , o que mostra a presença de BPA adsorvido na superfície do P20, pois essas bandas são relacionadas às ligações C—O e O—H presentes na estrutura do poluente<sup>38; 89</sup>.

Ademais, a literatura relata que as atrações hidrofóbicas podem desempenhar um papel na adsorção do bisfenol-A<sup>87; 88</sup>, mesmo não sendo o sítio que aloca o adsorvato ao final<sup>29; 152</sup>. Logo é pouco provável que essas interações apareçam num espectro do material, em que a adsorção encontrou equilíbrio.

É possível observar o aparecimento de uma banda próxima a 680  $\text{cm}^{-1}$  e outra menor na região de 780  $\text{cm}^{-1}$ , além de um aumento da banda próxima a 520  $\text{cm}^{-1}$  que estão relacionados a deformação de ligação C—H de aromático no plano, proveniente BPA adsorvido paralelamente à superfície de P20, além dos dois primeiros possivelmente também serem provenientes da deformação fora do plano de =CH de aromático<sup>90</sup>, portanto esses eventos também confirmam a adsorção do disruptor endócrino pelo P20<sup>38; 89</sup>.

Estudos mostram que a adsorção de compostos fenólicos, como o BPA, pode ocorrer por meio de interações  $\pi$ - $\pi$  entre os elétrons  $\pi$  do contaminante emergente e os anéis aromáticos na superfície do carvão<sup>156; 176</sup>. No entanto, para confirmar a existência de interações  $\pi$ - $\pi$ , autores relatam na literatura um deslocamento em uma banda próxima a 1600  $\text{cm}^{-1}$ <sup>23; 25; 88</sup>, Fig. 37 mostra que esta banda permaneceu centrada no mesmo número de onda (1562  $\text{cm}^{-1}$ ).

Portanto, com os resultados do FTIR, pode-se inferir que as lig-H desempenham um papel na adsorção do BPA pelo P20, concordando com o cálculo de  $\Delta H_{KI; 27-45^\circ\text{C}}$  com correção (tabela 18), enquanto há resquícios de evidências da contribuição das  $I_{HFO}$ .

Que podem justificar como interações de extensões similares (Lig.-H) com o solvente, são substituídas por interações com o adsorbato. Pois a aproximação de estruturas C—C do BPA à sítios hidrofóbicos, resultaria no rompimento da estrutura organizada da água na vizinhança, vagando sítios hidrofílicos para que o BPA possa interagir por Lig-H através de suas hidroxilas.

#### 10.4.2 Interpretação do mecanismo

A alta entropia do processo de 35-55°C (Fig. 35a), pode representar uma contribuição de  $I_{HFO}$ <sup>159; 160</sup>, pois em um sistema cuja temperatura inicial é mais alta, a entropia inicial também é, logo, para a variação de entropia ser positiva, algo precisa perturbar o sistema a ponto de causar uma desordem maior.

Porém, como são de baixa energia (entalpia), é provável que em  $[BPA]_0$  mais baixas, o incremento da energia do sistema às desfavoreceriam. Então, com o incremento da saturação da solução, essas interações voltariam a ser favorecidas por compensação entrópica. Reforçado pela literatura que afirmam as  $I_{HFO}$  como um primordial mecanismo de migração à superfície para adsorção de BPA<sup>29; 152</sup>.

Somado a isso, como discutido anteriormente que parâmetros termodinâmicos derivados de  $K_D$  e  $K_P$  apresentam resultados adequados à faixas de concentração mais baixa, os valores de variações de entropia e entalpia calculados (Fig. P10) seguem tendências similares aos mostrados anteriormente, quando separados em distintas faixas de temperaturas.

Diferentemente de  $K_M$  e  $K_L*[BPA]_0$ , os modelos apresentam valores de  $R^2_{adj}$  mais adequados a temperaturas de 35-55°C, reforçando que o mecanismo na faixa é endotérmico e com alta variação de entropia positiva, indícios de formação de  $I_{HFO}$  mais acentuadas nessa faixa. Além de valores de  $\Delta S$  e  $\Delta H$  de 27-45°C mais altos que os anteriores, o que pode indicar influência da formação de  $I_{HFO}$  em etapas mais iniciais do processo (etapa melhor representada por  $K_D$  e  $K_P$ ), inclusive em temperaturas mais baixas.

Como os valores de  $\Delta G_{Kd}$  e  $\Delta G_{Kp}$  tem semelhança com valores de  $E_{3-30}$  (Fig. 32, linha tracejada verde) calculados pelo modelo de D-R, que apresenta  $R^2_{adj}$  razoáveis para a faixa de concentração (Tabela P1), há indícios de que o que ocorre nessa etapa do processo corresponde a um mecanismo mais similar a um mecanismo de preenchimento de volume de poro.

Além disso o modelo de Freundlich também apresenta bons valores de  $R^2_{adj}$  na mesma faixa de  $[BPA]_0$ , sendo melhores que os modelos de Langmuir e Henry (Fig. P11, tabela P6), porém apenas melhor que D-R, com o  $R^2_{adj}$  para a temperatura de 35°C.

Como são de mais baixa energia e maior distância que ligações de hidrogênio, a formação sinérgica dessas interações indica uma superfície não homogênea e foge ao modelo de Langmuir, podendo assemelhar-se ao modelo de Freundlich, mesmo sem segui-lo completamente e adequando-se bem ao modelo de D-R (Tabela P1) pois interações de distâncias diferentes representariam o adsorbato em diferentes potenciais (Fig.13).

Enfim, baseando-se em estudos da literatura que indicam que há sinergia entre  $I_{HFO}$  (promovendo a migração) e interações de mais alta energia (melhor estabilizando o BPA adsorvido)<sup>29; 152</sup>. Pode-se interpretar que inicialmente o BPA é adsorvido através de interações

em sítios hidrofóbicos ( $S_{HFO}$ ), provocando a desorganização da estrutura organizada da água, formando interação entre BPA e  $S_{HFO}$  (Fig. 38<sub>a→b</sub> ilustração)<sup>160</sup>.

Para assim, posteriormente, devido à presença de sítios hidrofílicos ( $S_{HFI}$ ), seguir para a migração do BPA das interações hidrofóbicas para ligações de hidrogênio (Fig. 38<sub>b→c</sub>). Com o incremento da temperatura essas primeiras  $I_{HFO}$  são prejudicadas por serem de baixa energia, o que explica a redução da adsorção em experimentos com soluções menos saturadas de 27-45°C (Fig. 28).

A aproximação de subseqüentes moléculas de BPA pode então auxiliar na migração de BPA, com a formação de  $I_{HFO}$  sendo auxiliadas pelo rompimento de Lig-H feitas com a superfície, permitindo que o BPA antes adsorvido passe a um sítio vizinho e outra molécula do adsorvato seja adsorvida em seu lugar (Fig. 38<sub>c→f</sub>).

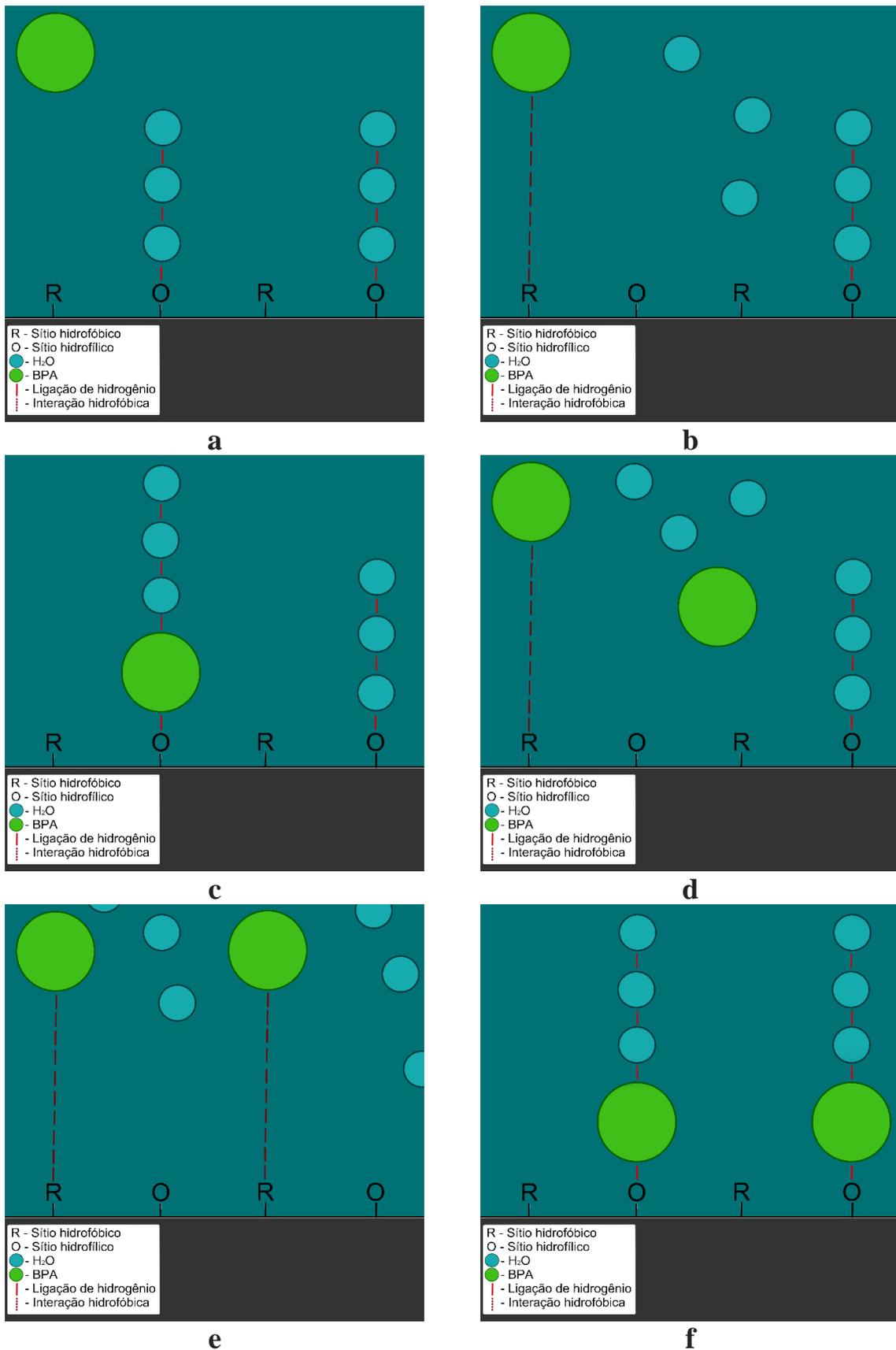
O incremento da temperatura nesse caso, favoreceria a migração do BPA a sítios menos acessíveis, pois o aumento de energia do sistema favorece o rompimento inicial das Lig-H preestabelecidas, explicando o incremento da capacidade adsortiva de 27-55°C (Tabelas 15 e 17).

Com essa migração incompleta, havendo ainda porções de BPA realizando interações de diferentes distâncias e energias, podem se assemelhar aos diferentes potenciais propostos por Polanyi (Fig. 13), explicando a boa adequação do modelo D-R, principalmente em etapas iniciais e temperaturas mais baixas (Tabelas 17 e P1).

O processo então finalizaria em uma monocamada mais homogênea de ligação de hidrogênio (Fig. 38<sub>f</sub>), em cerca de  $[BPA]_0 \approx 105 \text{ mg L}^{-1}$  (fim do decaimento linear de  $\Delta S$  e  $\Delta H$ , Fig. 35), o que justifica as interações hidrofóbicas não serem observadas no FTIR (Fig. 37).

Por fim, a 55°C o mecanismo tem fortes características de ambos mecanismos de Langmuir e Freundlich (Tabela 15) (possivelmente devido a superfície não-homogênea e presença de  $I_{HFO}$ , como discutido anteriormente). Dessa forma, a alta variação de entropia da faixa de 35-55°C (Fig. 35) pode ser indicio de um movimento do BPA adsorvido entre sítios hidrofílicos e hidrofóbicos, vide ilustração (Fig. 38<sub>e↔f</sub>), havendo equilíbrio entre o último e penúltimo estado exibido. Enquanto a 27°C a monocamada por ligação de hidrogênio aparenta ser mais permanente (Fig. 38<sub>f</sub>).

**Figura 38. Ilustração simples de mecanismo de adsorção envolvendo sinergia entre interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio**



## 11 CONCLUSÃO

- A serrapilheira é uma boa biomassa precursora para a produção de carvões ativados, usando pré-tratamento hidrotérmico e ativação por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , com rendimentos de pirólise=39-55%; área específica BET=449-969  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e volume total de poros=0,4-0,5  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ;
- A razão de impregnação de 0,8 (P20) se demonstrou melhor para obtenção da maior área específica (969  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e volume total de poros (0,5009  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ), comparada a 0,4 e 1,6;
- Resultados de FTIR dos carvões indicaram uma aromaticidade de superfície, bem como grupos superficiais oxigenados como O—H, P=O, P—O—C e P=OOH; o que influenciou na adsorção de bisfenol-A;
- O P20 (remoção de 97% com 25 mg) é um adsorvente mais eficaz que o P10 (remoção de 84% com 100 mg), para a remoção do bisfenol-A, e seu desenvolvimento é mais ecológico que o do P40 (remoção de 97% com 25 mg);
- O processo de adsorção do bisfenol-A pelo P20 é consistente com o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2_{\text{adj}}=0,9901$ ), inferindo que o P20 é um adsorvente rico em sítios ativos e o processo é controlado pela adsorção do disruptor endócrino em sítios ativos;
- A adsorção do bisfenol-A pelo P20 ocorre principalmente em monocamada, mas os dados apontam a influência da formação de multicamadas e de um mecanismo de preenchimento de volume poro na adsorção;
- O P20 tem capacidade máxima de adsorção do bisfenol-A para formar uma monocamada de 154,36  $\text{mg g}^{-1}$ , a 27°C e vai até 178,37  $\text{mg g}^{-1}$  a 45°C, comparáveis com resultados da literatura;
- A capacidade máxima de adsorção considerando um mecanismo de preenchimento de poros, para adsorção de BPA pelo P20 foi de 189,90  $\text{mg g}^{-1}$  a 27°C, e encontra seu máximo a 45°C com 248,76  $\text{mg g}^{-1}$ ;
- Estudos termodinâmicos mostram que a adsorção do BPA pelo P20 possui resistência ao estresse térmico com espontaneidade praticamente inalterada de 27-55°C, segundo modelos de Gibbs-Helmholtz e Van't Hoff;
- Estudos termodinâmicos também mostram a transição de uma reação predominantemente exotérmica com a diminuição da aleatoriedade do sistema a 27°C, até um processo endotérmico de alta entropia que prevalece a 55°C;

- Resultados de FTIR com apoio de estudos termodinâmicos indicam que a adsorção do BPA pelo P20 para formar monocamada ocorre por ligações de hidrogênio, possivelmente em sinergia com interações hidrofóbicas, o que é suportado pela literatura.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of hazardous materials**, v. 390, p. 122156, 2020. ISSN 0304-3894.
- <sup>2</sup> CALVERT, J. G. Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990). **Pure and applied chemistry**, v. 62, n. 11, p. 2167-2219, 1990. ISSN 1365-3075.
- <sup>3</sup> MAJD, M. M. et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010– 2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, 2022. ISSN 0048-9697.
- <sup>4</sup> WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. 2nd rev. ed. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2021. 376 ISBN 9783110715507. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=BZY9EAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&ots=YZ6NM5gAu4&sig=uOCxdaESwcStzzcPstKcm1FTEmQ#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: 03 de julho de 2023.
- <sup>5</sup> LI, S. J. et al. A review on biomass-derived CO<sub>2</sub> adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 152, Dec 2021. ISSN 1364-0321.
- <sup>6</sup> HEIDARINEJAD, Z. et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393-415, Mar 2020. ISSN 1610-3653.
- <sup>7</sup> AGARWALA, R.; MULKY, L. Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review. **Chembioeng Reviews**, v. 10, n. 3, p. 326-335, Jun 2023. ISSN 2196-9744.
- <sup>8</sup> FAN, M. Q. et al. Review of biomass-based materials for uranium adsorption. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 330, n. 3, p. 589-602, Dec 2021. ISSN 0236-5731.
- <sup>9</sup> KUMAR, M. et al. Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): A comprehensive review. **Science of The Total Environment**, v. 859, p. 160031, 2023. ISSN 0048-9697.

- <sup>10</sup> KHAN, S. et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, v. 207, p. 112609, 2022. ISSN 0013-9351.
- <sup>11</sup> MONTAGNER, C. C. et al. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 614-632, 2019. ISSN 0103-5053.
- <sup>12</sup> VOM SAAL, F. S.; VANDENBERG, L. N. Update on the health effects of bisphenol A: Overwhelming evidence of harm. **Endocrinology**, v. 162, n. 3, p. bqaa171, 2021. ISSN 0013-7227.
- <sup>13</sup> SCHUG, T. T. et al. Bisphenol A. **Dioxins and Health: Including Other Persistent Organic Pollutants and Endocrine Disruptors**, p. 381-413, 2012.
- <sup>14</sup> LIANG, X. et al. Broadening the lens on bisphenols in coastal waters: Occurrence, partitioning, and input fluxes of multiple novel bisphenol S derivatives along with BPA and BPA analogues in the Pearl River Delta, China. **Environmental Pollution**, v. 322, p. 121194, 2023. ISSN 0269-7491.
- <sup>15</sup> WANG, H. et al. Human exposure of bisphenol A and its analogues: understandings from human urinary excretion data and wastewater-based epidemiology. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 3, p. 3247-3256, 2019. ISSN 1614-7499.
- <sup>16</sup> ZHANG, B. B. et al. Adsorption Performance of Magnetic Covalent Organic Framework Composites for Bisphenol A and Ibuprofen. **Molecules**, v. 28, n. 13, Jul 2023.
- <sup>17</sup> MEN, X. P. et al. Adsorption of bisphenol A in aqueous solution by composite bentonite with organic moiety. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 308, Dec 2020. ISSN 1387-1811.
- <sup>18</sup> CUI, Y. H. et al. Fabrication of molecularly imprinted polymers with tunable adsorption capability based on solvent-responsive cross-linker. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, Feb 2021. ISSN 1385-8947.
- <sup>19</sup> GUO, X. et al. Multi-walled carbon nanotubes modified with iron oxide and manganese dioxide (MWCNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>) as a novel adsorbent for the determination of BPA. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 104867, 2020. ISSN 0026-265X.

- <sup>20</sup> CHEN, Z.-H. et al.  $\beta$ -Cyclodextrin-modified graphene oxide membranes with large adsorption capacity and high flux for efficient removal of bisphenol A from water. **Journal of Membrane Science**, v. 595, p. 117510, 2020. ISSN 0376-7388.
- <sup>21</sup> CHOI, Y.-K.; KAN, E. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of alfalfa-derived biochar for the adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole in water. **Chemosphere**, v. 218, p. 741-748, 2019. ISSN 0045-6535.
- <sup>22</sup> BALDIKOVA, E.; POSPISKOVA, K.; SAFARIK, I. Removal of Bisphenol A Using Magnetically Responsive Spruce Chip Biochar. **Chemical Engineering & Technology**, v. 43, n. 1, p. 168-171, Jan 2020. ISSN 0930-7516.
- <sup>23</sup> ANTERO, R. V. P. et al. A new approach to obtain mesoporous-activated carbon via hydrothermal carbonization of Brazilian Cerrado biomass combined with physical activation for bisphenol-A removal. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1498-1514, 2019. ISSN 0098-6445.
- <sup>24</sup> CHATIR, E. M. et al. Production of activated carbon with tunable porosity and surface chemistry via chemical activation of hydrochar with phosphoric acid under oxidizing atmosphere. **Surfaces and Interfaces**, v. 30, p. 101849, 2022. ISSN 2468-0230.
- <sup>25</sup> UZOSIKE, A. O. et al. Magnetic supported activated carbon obtained from walnut shells for bisphenol-a uptake from aqueous solution. **Applied Water Science**, v. 12, n. 8, Aug 2022. ISSN 2190-5487.
- <sup>26</sup> MOURAO, P. et al. Adsorption of bisphenol A by granular activated carbon prepared with different silicates as binders. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2023 Sep 2023. ISSN 1735-1472.
- <sup>27</sup> SUPONG, A. et al. Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, Sep 2019.
- <sup>28</sup> MOURA, F. C. C.; RIOS, R. D. F.; GALVAO, B. R. L. Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 26, p. 26482-26492, Sep 2018. ISSN 0944-1344.
- <sup>29</sup> SHAO, P. H. et al. Defect-rich porous carbon with anti-interference capability for adsorption of bisphenol A via long-range hydrophobic interaction synergized with short-

- range dispersion force. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123705, Feb 2021. ISSN 0304-3894.
- <sup>30</sup> NAGANATHAN, K. K. et al. Adsorptive removal of Bisphenol a from aqueous solution using activated carbon from coffee residue. **Materials Today-Proceedings**, v. 47, p. 1307-1312, 2021. ISSN 2214-7853.
- <sup>31</sup> LIMA, J. S. et al. Concentration of Metals in Plant Litter Produced in Regions of Caatinga in Southwest Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 7, p. 1445-1452, 2020. ISSN 0103-5053.
- <sup>32</sup> ALMEIDA, R. D.; BERNINI, E. Monitoramento do ecossistema manguezal: produção de serapilheira. In: TURRA, A. e DENADAI, M. R. (Ed.). **Protocolos para o monitoramento de habitats bentônicos costeiros**. São Paulo: ReBentos, 2015. cap. 6, p.87-94. ISBN 978-85-98729-25-1.
- <sup>33</sup> ICMBIO, M. **Atlas dos Manguezais do Brasil**. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, 2018. 176 ISBN 978-85-61842-75-8.
- <sup>34</sup> TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017. ISSN 0043-1354.
- <sup>35</sup> WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020. ISSN 0045-6535.
- <sup>36</sup> ZBAIR, M. et al. Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 2, p. 1869-1882, 2018. ISSN 0944-1344.
- <sup>37</sup> LIU, G. F.; LI, X. C.; CAMPOS, L. C. Role of the functional groups in the adsorption of bisphenol A onto activated carbon: thermal modification and mechanism. **Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua**, v. 66, n. 2, p. 105-115, Mar 2017. ISSN 0003-7214.
- <sup>38</sup> ARAMPATZIDOU, A. C.; DELIYANNI, E. A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of colloid and interface science**, v. 466, p. 101-112, 2016. ISSN 0021-9797.

- <sup>39</sup> LI, G. Z. et al. Preparation of super activated carbon of vetiver root: optimization by response surface method and study of adsorption behavior on bisphenol A in solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 175, p. 390-401, Jan 2020. ISSN 1944-3994.
- <sup>40</sup> BELE, S.; SAMANIDOU, V.; DELIYANNI, E. Effect of the reduction degree of graphene oxide on the adsorption of Bisphenol A. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 573-585, 2016. ISSN 0263-8762.
- <sup>41</sup> ZHOU, Q. et al. Adsorption and removal of bisphenol A,  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol from aqueous solution by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polyaniline core-shell nanomaterials. **Synthetic Metals**, v. 212, p. 113-122, 2016. ISSN 0379-6779.
- <sup>42</sup> PUCCIA, V.; AVENA, M. J. On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 41, p. 100376, 2021. ISSN 2215-0382.
- <sup>43</sup> SAHOO, S. K.; GOSWAMI, S. G. Theoretical framework for assessing the economic and environmental impact of water pollution: A detailed study on sustainable development of India. **Journal of Future Sustainability**, v. 4, n. 1, p. 23-34, 2024. Disponível em: <<https://growingscience.com/jfs/Vol4/jfsVol4No1.html>>. Acesso em: 14 de junho de 2023.
- <sup>44</sup> HASEENA, M. et al. Water pollution and human health. **Environmental Risk Assessment and Remediation**, v. 1, n. 3, 2017.
- <sup>45</sup> GAO, L. et al. **Recent research advances in aqueous pollutants and treatment approaches**: Elsevier 2023.
- <sup>46</sup> RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017. ISSN 1385-8947.
- <sup>47</sup> WHO. **Safer water, better health**. Geneva: World Health Organization, 2019. ISBN 978-92-4-151689-1.
- <sup>48</sup> MISHRA, A.; GOEL, D.; SHANKAR, S. Bisphenol A contamination in aquatic environments: a review of sources, environmental concerns, and microbial remediation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 11, Nov 2023. ISSN 0167-6369.

- <sup>49</sup> XIAO, G.; FU, L.; LI, A. Enhanced adsorption of bisphenol A from water by acetylaniline modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent: effect of the cross-linked bridge. **Chemical engineering journal**, v. 191, p. 171-176, 2012. ISSN 1385-8947.
- <sup>50</sup> YANGALI-QUINTANILLA, V. et al. Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2349-2362, 2009. ISSN 0043-1354.
- <sup>51</sup> KIM, E. et al. Sorptive removal of selected emerging contaminants using biochar in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 364-371, 2016. ISSN 1226-086X.
- <sup>52</sup> LI, J.-H.; ZHOU, B.-X.; CAI, W.-M. The solubility behavior of bisphenol A in the presence of surfactants. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 6, p. 2511-2513, 2007. ISSN 0021-9568.
- <sup>53</sup> DODDS, E. C.; LAWSON, W. Synthetic strogenic agents without the phenanthrene nucleus. **Nature**, v. 137, n. 3476, p. 996-996, 1936. ISSN 1476-4687.
- <sup>54</sup> VOGEL, S. A. The politics of plastics: the making and unmaking of bisphenol a “safety”. **American journal of public health**, v. 99, n. S3, p. S559-S566, 2009. ISSN 1541-0048.
- <sup>55</sup> MUSTIELES, V. et al. Bisphenol A and its analogues: A comprehensive review to identify and prioritize effect biomarkers for human biomonitoring. **Environment international**, v. 144, p. 105811, 2020. ISSN 0160-4120.
- <sup>56</sup> CAVALIERE, F.; LORENZETTI, S.; COZZINI, P. Molecular modelling methods in food safety: Bisphenols as case study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 137, Mar 2020. ISSN 0278-6915.
- <sup>57</sup> DENG, W.-J. et al. Phosphorus flame retardants and Bisphenol A in indoor dust and PM<sub>2.5</sub> in kindergartens and primary schools in Hong Kong. **Environmental pollution**, v. 235, p. 365-371, 2018. ISSN 0269-7491.
- <sup>58</sup> BEN-JONATHAN, N.; STEINMETZ, R. Xenoestrogens: the emerging story of bisphenol A. **Trends in Endocrinology & Metabolism**, v. 9, n. 3, p. 124-128, 1998. ISSN 1043-2760.

- <sup>59</sup> STEINMETZ, R. et al. The xenoestrogen bisphenol A induces growth, differentiation, and c-fos gene expression in the female reproductive tract. **Endocrinology**, v. 139, n. 6, p. 2741-2747, 1998. ISSN 0013-7227.
- <sup>60</sup> MELNICK, R. et al. Summary of the National Toxicology Program's report of the endocrine disruptors low-dose peer review. **Environmental health perspectives**, v. 110, n. 4, p. 427-431, 2002. ISSN 0091-6765.
- <sup>61</sup> NAGEL, S. C. et al. Relative binding affinity-serum modified access (RBA-SMA) assay predicts the relative in vivo bioactivity of the xenoestrogens bisphenol A and octylphenol. **Environmental health perspectives**, v. 105, n. 1, p. 70-76, 1997. ISSN 0091-6765.
- <sup>62</sup> SEACHRIST, D. D. et al. A review of the carcinogenic potential of bisphenol A. **Reproductive Toxicology**, v. 59, p. 167-182, 2016. ISSN 0890-6238.
- <sup>63</sup> ABU HASAN, H. et al. Managing Bisphenol A Contamination: Advances in Removal Technologies and Future Prospects. **Water**, v. 15, n. 20, Oct 2023.
- <sup>64</sup> LAZEAR, N. Polycarbonate: high-performance resin. **Advanced materials & processes**, v. 147, n. 2, p. 43-45, 1995. ISSN 0882-7958.
- <sup>65</sup> CHAMPMARTIN, C. et al. Human in vitro percutaneous absorption of bisphenol S and bisphenol A: A comparative study. **Chemosphere**, v. 252, p. 126525, 2020. ISSN 0045-6535.
- <sup>66</sup> ZALCO, D. et al. Viable skin efficiently absorbs and metabolizes bisphenol A. **Chemosphere**, v. 82, n. 3, p. 424-430, 2011. ISSN 0045-6535.
- <sup>67</sup> FREIRE, C. et al. Concentrations of bisphenol A and parabens in socks for infants and young children in Spain and their hormone-like activities. **Environment international**, v. 127, p. 592-600, 2019. ISSN 0160-4120.
- <sup>68</sup> LI, Z. et al. First report on occurrence of bisphenol A isomers in human serum and whole blood. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127549, 2022. ISSN 0304-3894.
- <sup>69</sup> ANVISA. Bisfenol A. <https://www.gov.br/>, 19 de outubro de 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/alimentos/bisfenol-a>>. Acesso em: 23 de abril de 2021.

- <sup>70</sup> BRASIL; MS; ANVISA. **RESOLUÇÃO - RDC N° 41, DE 16 DE SETEMBRO DE 2011: Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providencias.** Diário Oficial N° 152 – DOU – 11/08/09 – seção 1 – p.39. 2011.
- <sup>71</sup> FROEHNER, S. et al. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, p. 463-471, 2011. ISSN 0049-6979.
- <sup>72</sup> adsorption. In: (Ed.). 3.0.1: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.
- <sup>73</sup> adsorbate. In: (Ed.). 3.0.1: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.
- <sup>74</sup> adsorbent. In: (Ed.). 3.0.1: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.
- <sup>75</sup> HACIOSMANOĞLU, G. G. et al. Adsorptive removal of bisphenol A from aqueous solutions using phosphonated levan. **Journal of hazardous materials**, v. 374, p. 43-49, 2019. ISSN 0304-3894.
- <sup>76</sup> DEHGHANI, M. H. et al. Insights into endocrine-disrupting Bisphenol-A adsorption from pharmaceutical effluent by chitosan immobilized nanoscale zero-valent iron nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 311, p. 113317, 2020. ISSN 0167-7322.
- <sup>77</sup> CHOONG, C. E.; IBRAHIM, S.; BASIRUN, W. J. Mesoporous silica from batik sludge impregnated with aluminum hydroxide for the removal of bisphenol A and ibuprofen. **Journal of colloid and interface science**, v. 541, p. 12-17, 2019. ISSN 0021-9797.
- <sup>78</sup> BHATI, S. et al. Study on effect of chemical impregnation on the surface and porous characteristics of activated carbon fabric prepared from viscose rayon. **Carbon Letters**, v. 15, n. 1, p. 45-49, Jan 2014. ISSN 1976-4251.
- <sup>79</sup> NOR, N. M. et al. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 658-666, 2013. ISSN 2213-3437.

- <sup>80</sup> YAKOUT, S.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1155-S1162, 2012. ISSN 1878-5352.
- <sup>81</sup> ABDELNAEIM, M. Y. et al. Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu (II) and Cd (II). **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 80-88, 2016. ISSN 0301-7516.
- <sup>82</sup> JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Carbon**, v. 36, n. 7-8, p. 1085-1097, 1998. ISSN 0008-6223.
- <sup>83</sup> DONALD, J.; OHTSUKA, Y.; XU, C. C. Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 744-747, 2011. ISSN 0167-577X.
- <sup>84</sup> MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1-3, p. 15-25, 2004. ISSN 0927-7757.
- <sup>85</sup> JAGTOYEN, M.; TOLES, C.; DERBYSHIRE, F. Activated Carbons from Bituminous Coals: A Comparison of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH Activants. **PREPRINTS OF PAPERS-AMERICAN CHEMICAL SOCIETY DIVISION FUEL CHEMISTRY**, v. 38, p. 400-407, 1993. ISSN 0569-3772.
- <sup>86</sup> LAINE, J.; CALAFAT, A. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. **Carbon**, v. 27, n. 2, p. 191-195, 1989. ISSN 0008-6223.
- <sup>87</sup> SHI, S. et al. Robust Taguchi Optimization of Activated Carbon Preparation from *Phragmites australis* for Bisphenol A Adsorption. **Environmental Engineering Science**, v. 37, n. 5, p. 337-345, 2020. ISSN 1557-9018.
- <sup>88</sup> CHU, G. et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 1-9, 2018. ISSN 0269-7491.
- <sup>89</sup> ZHAO, N. et al. Adsorption and coadsorption mechanisms of Cr (VI) and organic contaminants on H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> treated biochar. **Chemosphere**, v. 186, p. 422-429, 2017. ISSN 0045-6535.

- <sup>90</sup> MA, P. et al. Effect of bifunctional acid on the porosity improvement of biomass-derived activated carbon for methylene blue adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 29, p. 30119-30129, 2019. ISSN 0944-1344.
- <sup>91</sup> WEBER JR, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963. ISSN 0044-7986.
- <sup>92</sup> LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- <sup>93</sup> HO, Y., WASE, DAJ; CF FORSTER, C. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. **Water SA**, v. 22, n. 3, p. 219-224, 1996. ISSN 0378-4738.
- <sup>94</sup> HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. ISSN 1359-5113.
- <sup>95</sup> DE ANDRADE, R. C. et al. Activated carbon microspheres derived from hydrothermally treated mango seed shells for acetone vapor removal. **Carbon Letters**, p. 1-15, 2020. ISSN 2233-4998.
- <sup>96</sup> AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004. ISSN 0021-9797.
- <sup>97</sup> LIU, Y.; SHEN, L. From Langmuir kinetics to first-and second-order rate equations for adsorption. **Langmuir**, v. 24, n. 20, p. 11625-11630, 2008. ISSN 0743-7463.
- <sup>98</sup> LIU, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 320, n. 1-3, p. 275-278, 2008. ISSN 0927-7757.
- <sup>99</sup> LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. ISSN 0002-7863.
- <sup>100</sup> LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American chemical society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916. ISSN 0002-7863.

- <sup>101</sup> FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **J. Phys. chem**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.
- <sup>102</sup> FREUNDLICH, H. Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 195-201, 1932.
- <sup>103</sup> REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of physical chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959. ISSN 0022-3654.
- <sup>104</sup> DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. **The equation of the characteristic curve of activated charcoal**. Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1947. p. 327-329.
- <sup>105</sup> HALL, K. R. et al. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966. ISSN 0196-4313.
- <sup>106</sup> GUO, X.; LIU, Y.; WANG, J. Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics: a combined experimental and molecular dynamics simulation study. **Marine pollution bulletin**, v. 145, p. 547-554, 2019. ISSN 0025-326X.
- <sup>107</sup> HALSEY, G.; TAYLOR, H. S. The adsorption of hydrogen on tungsten powders. **The journal of chemical physics**, v. 15, n. 9, p. 624-630, 1947. ISSN 0021-9606.
- <sup>108</sup> POLANYI, M. Section III.—Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 316-333, 1932.
- <sup>109</sup> HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 646-648, 2019. ISSN 0167-7322.
- <sup>110</sup> ZHOU, X. Correction to the calculation of Polanyi potential from Dubinin-Rudushkevich equation. **Journal of hazardous materials**, v. 384, p. 121101, 2020. ISSN 0304-3894.
- <sup>111</sup> BIGGAR, J.; CHEUNG, M. Adsorption of picloram (4-amino-3, 5, 6-trichloropicolinic acid) on panoche, ephrata, and palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism. **Soil Science Society of America Journal**, v. 37, n. 6, p. 863-868, 1973. ISSN 0361-5995.

- <sup>112</sup> KHAN, A. A.; SINGH, R. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> forms. **Colloids and Surfaces**, v. 24, n. 1, p. 33-42, 1987. ISSN 0166-6622.
- <sup>113</sup> MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian chemical society**, v. 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007. ISSN 0352-5139.
- <sup>114</sup> ZHOU, X.; ZHOU, X. The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, n. 11, p. 1459-1467, 2014. ISSN 0098-6445.
- <sup>115</sup> IBGE. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2017: Abastecimento de água e esgotamento sanitário**. Rio de Janeiro: 2020. 124 ISBN 978-65-87201-11-5. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101734.pdf>>. Acesso em: 20 de abril de 2021.
- <sup>116</sup> ONU. **Resolution adopted by the General Assembly on 1 September 2015**. A/RES/71/1, 3 October 2016 (The New York Declaration). 2015
- <sup>117</sup> ASTM. **ASTM E1131: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**: American Standart Methods 2003.
- <sup>118</sup> DE OLIVEIRA, D. R. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE FOSFATO EM MEIO DE CULTIVO DE MICROALGAS. 2017.
- <sup>119</sup> GHAFAR, H.; ZAILANI, R. Thermogravimetric analysis of mangrove wood. **Proceedings of Mechanical Engineering Research Day 2018 (Merd)**, p. 163-164, 2018.
- <sup>120</sup> DÍEZ, D. et al. Determination of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin Content in Different Types of Biomasses by Thermogravimetric Analysis and Pseudocomponent Kinetic Model (TGA-PKM Method). **Processes**, v. 8, n. 9, Sep 2020.
- <sup>121</sup> RODRÍGUEZ CORREA, C. et al. Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 9, p. 8222-8233, 2017. ISSN 2168-0485.
- <sup>122</sup> TSAI, W. T. et al. Porous and adsorption properties of activated carbon prepared from cocoa pod husk by chemical activation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, n. 1, p. 35-43, Mar 2020. ISSN 2190-6815.

- <sup>123</sup> BUDIMAN, I. et al. Char properties and pollutant adsorption capability of oil palm shell using hydrothermal process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, n. 4, p. 681-688, Dec 2019. ISSN 2190-6815.
- <sup>124</sup> LAM, S. S. et al. Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 400-408, May 2018. ISSN 0301-4797.
- <sup>125</sup> SAID, M. M. et al. Analysis of pyrolysis kinetic and energy content of agricultural and Forest waste. **Open J. Renew. Energy Sustain. Develop**, v. 1, p. 36-44, 2014.
- <sup>126</sup> LIU, M. et al. Rice straw biochar and phosphorus inputs have more positive effects on the yield and nutrient uptake of *Lolium multiflorum* than arbuscular mycorrhizal fungi in acidic Cd-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 235, p. 32-39, 2019. ISSN 0045-6535.
- <sup>127</sup> CHEN, Y. D. et al. Sticky rice lime mortar-inspired in situ sustainable design of novel calcium-rich activated carbon monoliths for efficient SO<sub>2</sub> capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 449-457, May 2018. ISSN 0959-6526.
- <sup>128</sup> ALMEIDA, R. D.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal do Canal da Passagem: conteúdo e transferência de nutrientes na fração folhas da serapilheira. 2001.
- <sup>129</sup> ROBIN, S. L. et al. Influences of species and watersheds inputs on trace metal accumulation in mangrove roots. **Science of The Total Environment**, v. 787, p. 147438, 2021. ISSN 0048-9697.
- <sup>130</sup> MOLINA-SABIO, M.; CATURLA, F.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Influence of the atmospheric used in the carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones. **Carbon (New York, NY)**, v. 33, n. 8, p. 1180-1182, 1995. ISSN 0008-6223.
- <sup>131</sup> SOLUM, M. et al. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. **Carbon**, v. 33, n. 9, p. 1247-1254, 1995. ISSN 0008-6223.
- <sup>132</sup> DANISH, M. et al. Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 1-13, Jun 2018. ISSN 2468-0230.
- <sup>133</sup> AWE, A. A. et al. Preparation and characterisation of activated carbon from *Vitisvinifera* leaf litter and its adsorption performance for aqueous phenanthrene. **Applied Biological Chemistry**, v. 63, n. 1, Feb 2020. ISSN 2468-0834.

- <sup>134</sup> MORENO-BARBOSA, J. J. et al. Removal of lead (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell. **Adsorption**, v. 19, n. 2-4, p. 675-685, 2013. ISSN 0929-5607.
- <sup>135</sup> JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. **Carbon**, v. 31, n. 7, p. 1185-1192, 1993. ISSN 0008-6223.
- <sup>136</sup> BENADDI, H. et al. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. **Carbon (New York, NY)**, v. 36, n. 3, p. 306-309, 1998. ISSN 0008-6223.
- <sup>137</sup> BADRI, N. et al. Removal of cationic dye by high surface activated carbon prepared from biomass (date pits) by carbonization and activation processes. **Moroccan Journal of Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 6-4 (2018) 767-780, 2018.
- <sup>138</sup> THOMMES, M. et al. 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. ISSN 1365-3075.
- <sup>139</sup> EL-HENDAWY, A.-N. A. et al. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 272-278, 2008. ISSN 0165-2370.
- <sup>140</sup> SING, K. S.; WILLIAMS, R. T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 10, p. 773-782, 2004. ISSN 0263-6174.
- <sup>141</sup> SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. ISSN 1365-3075.
- <sup>142</sup> MORENO-ANGUIANO, O. et al. PERFORMANCE OF ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM PINE WOOD AND DETERMINATION OF ITS ADSORPTION CAPACITIES OF AMMONIA AND GASOLINE VAPORS. **Wood Research**, v. 63, n. 6, p. 1003-1012, 2018. ISSN 1336-4561.
- <sup>143</sup> FIUZA, R. A. et al. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 198-205, Sep 2015. ISSN 0301-4797.

- <sup>144</sup> VICINISVARRI, I. et al. Preparation and characterization of phosphoric acid activated carbon from *Canarium Odontophyllum* (Dabai) nutshell for methylene blue adsorption. **Res J Chem Environ**, v. 18, n. 2, p. 57-62, 2014.
- <sup>145</sup> PAINTER, P.; SOBKOWIAK, M.; YOUTCHEFF, J. FT-IR study of hydrogen bonding in coal. **Fuel**, v. 66, n. 7, p. 973-978, 1987. ISSN 0016-2361.
- <sup>146</sup> AL-HOSNEY, H.; GRASSIAN, V. Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 6, p. 1266-1276, 2005.
- <sup>147</sup> KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 8, p. 1832-1838, 2004. ISSN 0888-5885.
- <sup>148</sup> JAGTOYEN, M. et al. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. **Carbon**, v. 30, n. 7, p. 1089-1096, 1992. ISSN 0008-6223.
- <sup>149</sup> RAHBAR-SHAMSKAR, K. et al. Synthesis of micro/mesoporous carbon adsorbents by in-situ fast pyrolysis of reed for recovering gasoline vapor. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120832, 2020. ISSN 0959-6526.
- <sup>150</sup> FIGUEIREDO, J. L. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **carbon**, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999. ISSN 0008-6223.
- <sup>151</sup> FANNING, P. E.; VANNICE, M. A. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. **Carbon**, v. 31, n. 5, p. 721-730, 1993. ISSN 0008-6223.
- <sup>152</sup> ZHOU, X. et al. Adsorption of bisphenol A based on synergy between hydrogen bonding and hydrophobic interaction. **Langmuir**, v. 30, n. 46, p. 13861-13868, 2014. ISSN 0743-7463.
- <sup>153</sup> EL-NABARAWY, T.; PETRO, N. S.; ABDEL-AZIZ, S. Adsorption characteristics of coal-based activated carbons. II. Adsorption of water vapour, pyridine and benzene. **Adsorption Science & Technology**, v. 15, n. 1, p. 47-57, 1997. ISSN 0263-6174.
- <sup>154</sup> RODRIGUEZ, R.; CASTILLO, E.; SINUCO, D. Validation of an HPLC Method for Determination of Bisphenol-A Migration from Baby Feeding Bottles. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2019, 2019. ISSN 2090-8865.

- <sup>155</sup> BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, 2003. ISSN 0103-7277.
- <sup>156</sup> CURRIE, L. A.; SVEHLA, G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994). **Pure and applied chemistry**, v. 66, n. 3, p. 595-608, 1994. ISSN 0033-4545.
- <sup>157</sup> VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009. ISSN 0100-4042.
- <sup>158</sup> MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J.; LOPEZ-RAMON, M. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. **Carbon**, v. 33, n. 6, p. 845-851, 1995. ISSN 0008-6223.
- <sup>159</sup> BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M. Interações envolvidas no reconhecimento molecular ligante-sítio receptor. In: (Ed.). **Química Medicinal: As bases moleculares da ação dos fármacos**. 3. Porto Alegre: Artmed Editora, 2015. cap. 1 Aspectos gerais da ação dos fármacos, p.4-15. ISBN 978-85-8271-118-7.
- <sup>160</sup> VANOSS, C. J. ACID-BASE INTERFACIAL INTERACTIONS IN AQUEOUS-MEDIA. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 78, p. 1-49, Oct 1993. ISSN 0927-7757.
- <sup>161</sup> CORNELISSEN, G. et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 18, p. 6881-6895, 2005. ISSN 0013-936X.
- <sup>162</sup> SUI, Q. et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 2, p. 177-182, 2011. ISSN 1001-0742.
- <sup>163</sup> BAUTISTA-TOLEDO, M. I. et al. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, v. 73, p. 338-350, 2014. ISSN 0008-6223.
- <sup>164</sup> HAN, L. et al. New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 24, p. 13274-13282, 2016. ISSN 0013-936X.

- <sup>165</sup> JASNI, M. J. F. et al. Electrospun nylon 6, 6 membrane as a reusable nano-adsorbent for bisphenol A removal: Adsorption performance and mechanism. **Journal of colloid and interface science**, v. 508, p. 591-602, 2017. ISSN 0021-9797.
- <sup>166</sup> RASHIDI, N. A. et al. Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 7, p. 1353-1361, 2014. ISSN 1618-9558.
- <sup>167</sup> CÁCERES-JENSEN, L. et al. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. **Journal of hazardous materials**, v. 261, p. 602-613, 2013. ISSN 0304-3894.
- <sup>168</sup> KIM, J. R.; HULING, S. G.; KAN, E. Effects of temperature on adsorption and oxidative degradation of bisphenol A in an acid-treated iron-amended granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1260-1267, 2015. ISSN 1385-8947.
- <sup>169</sup> 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, p. 122383, 2020. ISSN 0304-3894.
- <sup>170</sup> ALAQARBEH, M. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. **RHAZES: Green and Applied Chemistry**, v. 13, p. 43-51, 2021. ISSN 2605-6895.
- <sup>171</sup> ZBAIR, M. et al. Hydrothermal carbonization of argan nut shell: functional mesoporous carbon with excellent performance in the adsorption of bisphenol A and diuron. **Waste and biomass valorization**, p. 1-20, 2018. ISSN 1877-265X.
- <sup>172</sup> HALSEY, G. D. The role of surface heterogeneity in adsorption. In: (Ed.). **Advances in catalysis**: Elsevier, v.4, 1952. p.259-269. ISBN 0360-0564.
- <sup>173</sup> DUBININ, M. I. Physical adsorption of gases and vapors in micropores. In: (Ed.). **Progress in surface and membrane science**: Elsevier, v.9, 1975. p.1-70. ISBN 0096-4298.
- <sup>174</sup> LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004. ISSN 0100-4042.
- <sup>175</sup> LIU, F. et al. Modification and application of mesoporous carbon adsorbent for removal of endocrine disruptor bisphenol A in aqueous solutions. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 4, p. 2337-2350, 2017. ISSN 1573-4803.

## APÊNDICE

Figura P1. Perfil termogravimétrico da biomassa obtido pela metodologia ASTM E1131

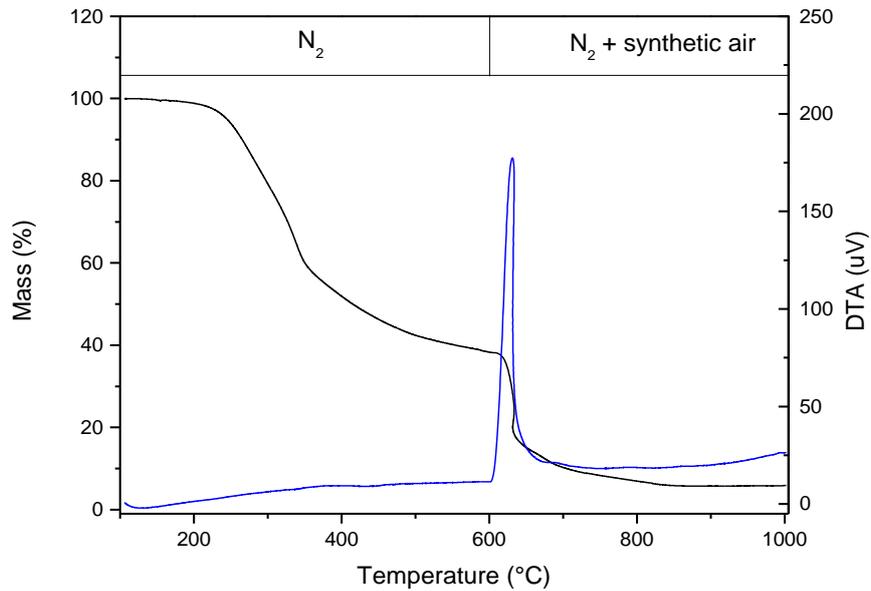


Figura P2. Difratoograma de raios-X do P20

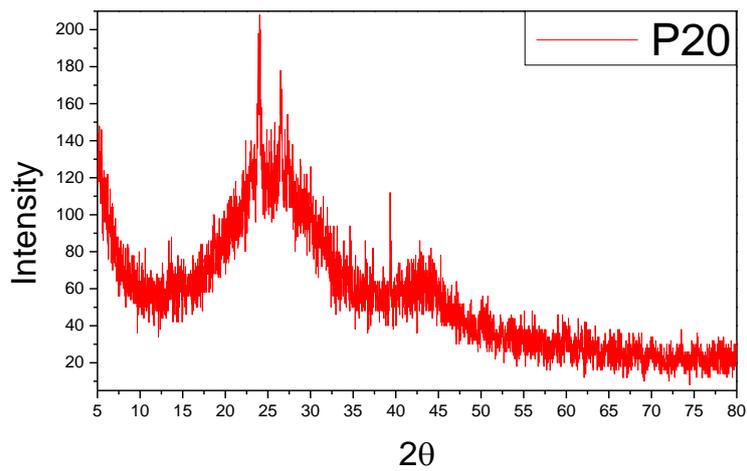


Figura P3. Quantidade de remoção por tempo (a) e por concentração inicial de BPA em diferentes temperaturas (b) avaliado frente ao P20 em equipamento UV-1800, Shimadzu

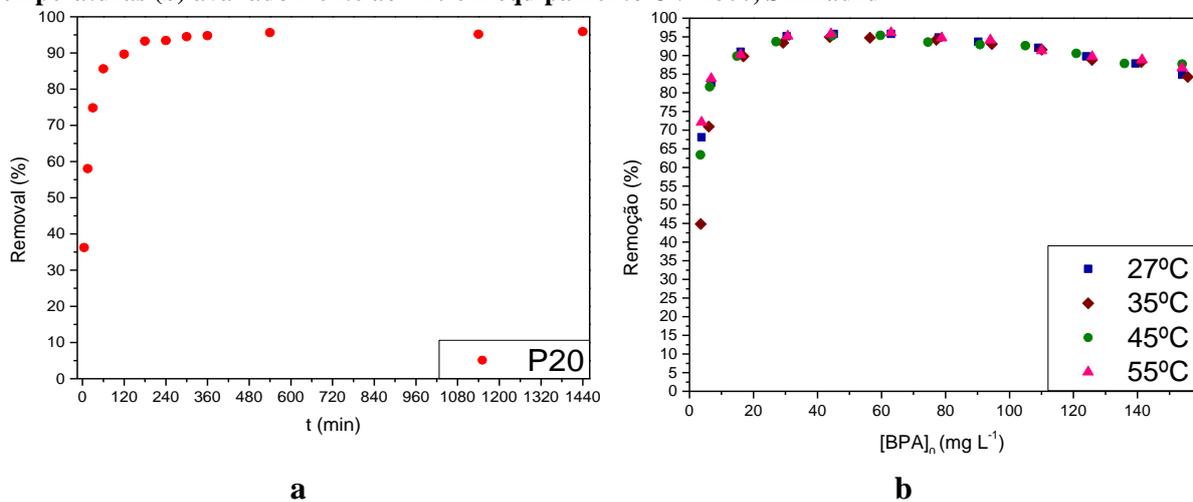


Figura P4. Curva de solubilidade de BPA por temperatura

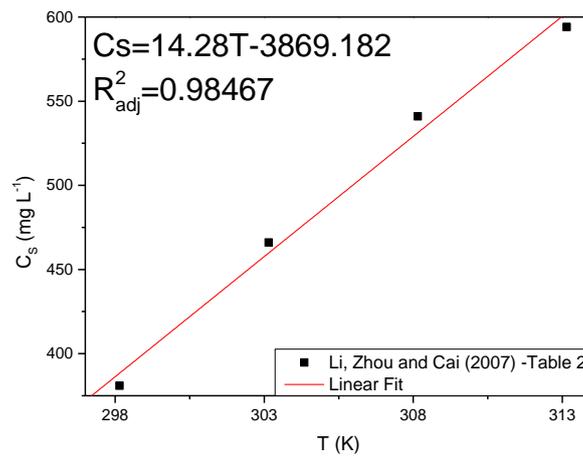


Figura P5. Ajuste exponencial D-R feito em diferentes faixas de concentrações iniciais de BPA em diferentes temperaturas

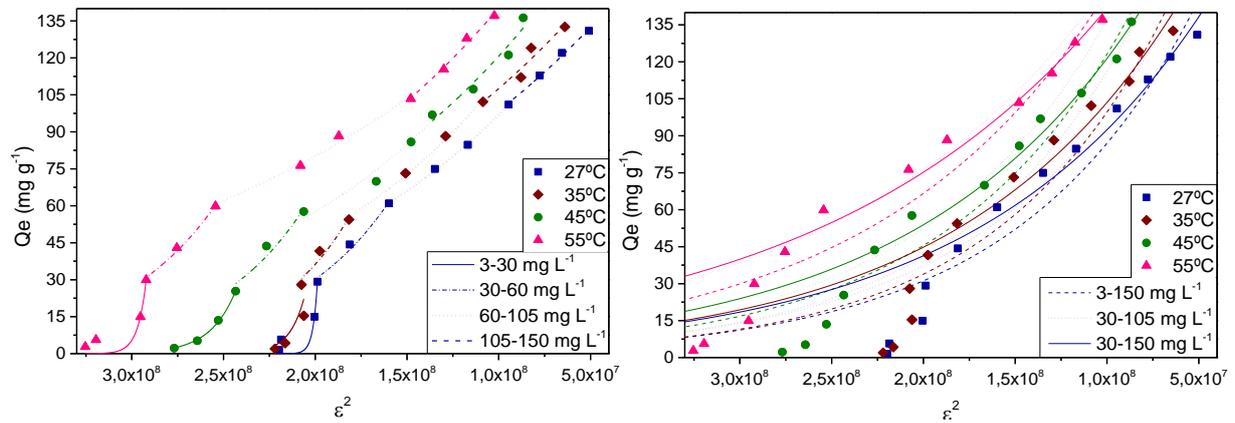
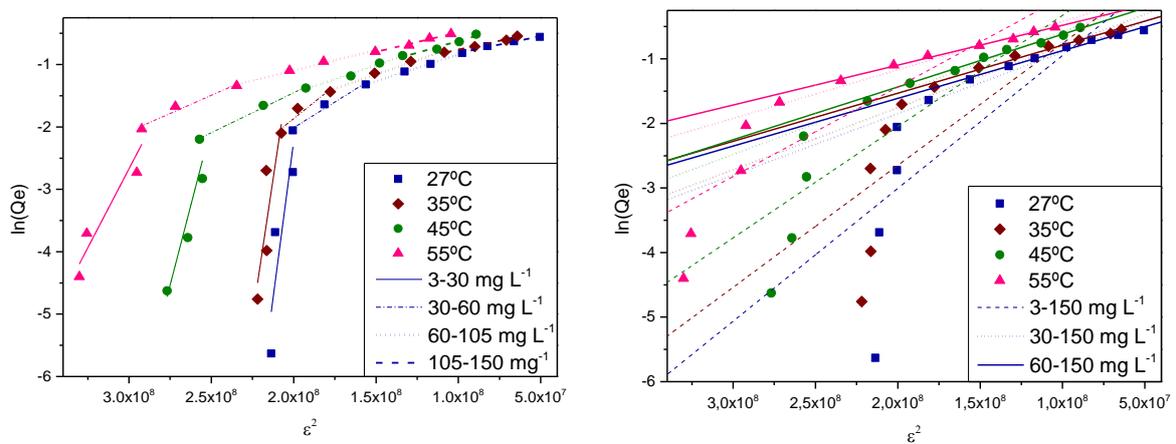


Figura P6. Ajuste linear D-R feito em diferentes faixas de concentrações iniciais de BPA em diferentes temperaturas



**Tabela P1. Parâmetros do modelo Dubinin-Radushkevich para adsorção de BPA em P20 em diferentes faixas de concentração obtidos por ajuste exponencial**

[BPA] <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	T (°C)	Q <sub>M</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>DR</sub> (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	E  (KJ mol <sup>-1</sup> )
105-150	27	177,99	5,91 x 10 <sup>-9</sup>	0,9916	9,20
	35	195,88	5,99 x 10 <sup>-9</sup>	0,9059	9,13
	45	238,03	6,79 x 10 <sup>-9</sup>	0,9232	8,58
	55	262,93	6,8 x 10 <sup>-9</sup>	0,9840	8,92
60-105	27	208,40	7,66 x 10 <sup>-9</sup>	0,9986	8,08
	35	258,72	8,46 x 10 <sup>-9</sup>	0,9937	7,69
	45	272,36	7,77 x 10 <sup>-9</sup>	0,9409	8,02
	55	222,81	5,11 x 10 <sup>-9</sup>	0,9859	9,89
30-60	27	1049,46	1,77 x 10 <sup>-8</sup>	0,9686	5,31
	35	3605,16	2,30 x 10 <sup>-8</sup>	0,8982	4,66
	45	3361,70	1,96 x 10 <sup>-8</sup>	0,8939	5,05
	55	5342,65	1,76 x 10 <sup>-8</sup>	0,9861	5,33
3-30	27	1,27 x 10 <sup>37</sup>	4,13 x 10 <sup>-7</sup>	0,8849	1,10
	35	1,47 x 10 <sup>12</sup>	1,21 x 10 <sup>-7</sup>	0,5284	2,03
	45	9,02 x 10 <sup>8</sup>	7,14 x 10 <sup>-8</sup>	0,9974	2,65
	55	1,31 x 10 <sup>29</sup>	2,18 x 10 <sup>-7</sup>	0,8710	1,52
3-150	27	242,79	1,03 x 10 <sup>-8</sup>	0,9026	6,98
	35	293,31	1,08 x 10 <sup>-8</sup>	0,8855	6,80
	45	333,02	9,96 x 10 <sup>-9</sup>	0,9281	7,09
	55	330,47	8,01 x 10 <sup>-9</sup>	0,9164	7,90
30-105	27	263,64	9,79 x 10 <sup>-9</sup>	0,9510	7,15
	35	331,44	1,05 x 10 <sup>-9</sup>	0,9486	6,91
	45	358,29	9,61 x 10 <sup>-9</sup>	0,9406	7,21
	55	299,82	6,85 x 10 <sup>-9</sup>	0,9209	8,54
30-150	27	206,80	8,05 x 10 <sup>-9</sup>	0,9664	7,88
	35	239,24	8,38 x 10 <sup>-9</sup>	0,9574	7,73
	45	273,35	8,12 x 10 <sup>-9</sup>	0,9697	7,85
	55	267,07	6,34 x 10 <sup>-9</sup>	0,9716	8,88

**Tabela P2. Parâmetros modelo Dubinin-Radushkevich para adsorção de BPA em P20 em diferentes faixas de concentração obtidos por ajuste linear**

[BPA] <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	T (°C)	Q <sub>M</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>DR</sub> (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	E  (KJ mol <sup>-1</sup> )
105-150	27	173,94	5,44 x 10 <sup>-9</sup>	0,9791	9,59
	35	187,97	5,67 x 10 <sup>-9</sup>	0,9803	9,39
	45	259,72	7,53 x 10 <sup>-9</sup>	0,9446	8,15
	55	264,58	6,30 x 10 <sup>-9</sup>	0,9765	8,91
60-105	27	232,38	8,57 x 10 <sup>-9</sup>	0,9990	7,64
	35	281,43	9,12 x 10 <sup>-9</sup>	0,9860	7,40
	45	319,86	8,98 x 10 <sup>-9</sup>	0,9826	7,46
	55	282,69	6,54 x 10 <sup>-9</sup>	0,9846	8,74
30-60	27	818,57	1,64 x 10 <sup>-8</sup>	0,9535	5,51
	35	2403,19	2,10 x 10 <sup>-8</sup>	0,8251	4,87
	45	694,52	1,28 x 10 <sup>-8</sup>	0,9907	6,24
	55	945,38	1,17 x 10 <sup>-8</sup>	0,9280	6,55
3-30	27	7,01 x 10 <sup>18</sup>	2,01 x 10 <sup>-7</sup>	0,7239	1,58
	35	2,68 x 10 <sup>17</sup>	1,76 x 10 <sup>-7</sup>	0,6436	1,68
	45	3,44 x 10 <sup>12</sup>	1,02 x 10 <sup>-7</sup>	0,7923	2,22
	55	6,24 x 10 <sup>7</sup>	5,06 x 10 <sup>-8</sup>	0,8824	3,14
3-150	27	533,98	2,06 x 10 <sup>-8</sup>	0,6061	4,93
	35	795,66	1,89 x 10 <sup>-8</sup>	0,6426	5,14
	45	908,14	1,72 x 10 <sup>-8</sup>	0,7797	5,39
	55	826,88	1,39 x 10 <sup>-8</sup>	0,7873	6,00
30-150	27	233,64	9,52 x 10 <sup>-9</sup>	0,9484	7,25
	35	283,41	9,62 x 10 <sup>-9</sup>	0,9273	7,21
	45	315,74	9,48 x 10 <sup>-9</sup>	0,9815	7,26
	55	298,61	7,52 x 10 <sup>-9</sup>	0,9677	8,16
60-150	27	199,78	7,39 x 10 <sup>-9</sup>	0,9832	8,22
	35	218,66	7,44 x 10 <sup>-9</sup>	0,9750	8,20
	45	278,29	8,17 x 10 <sup>-9</sup>	0,9894	7,82
	55	261,95	6,17 x 10 <sup>-9</sup>	0,9928	9,00

Figura P7. Plot de Van't Hoff para a obtenção de parâmetros termodinâmicos usando  $K_L$  corrigido de acordo com Zhou e Zhou (2014)

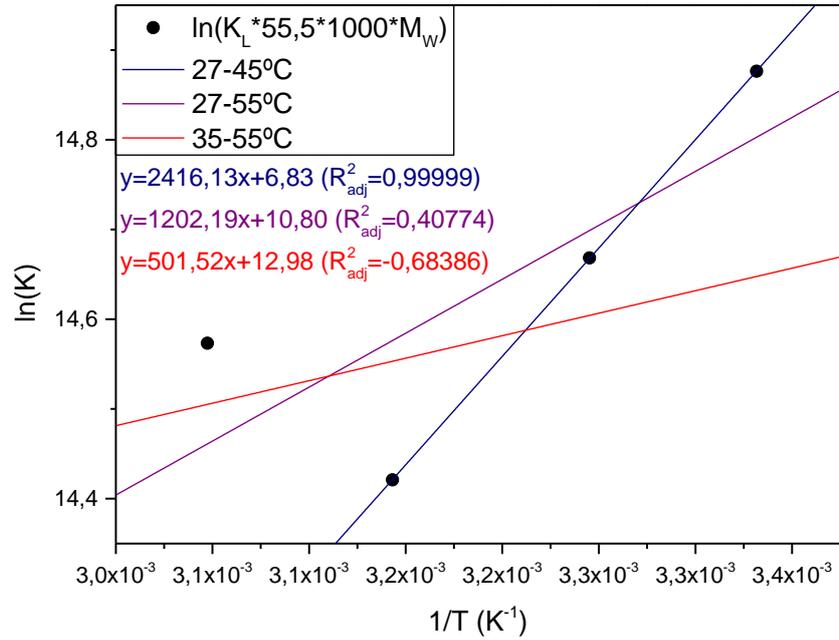


Figura P8. Ajustes lineares para obtenção de  $K_D$

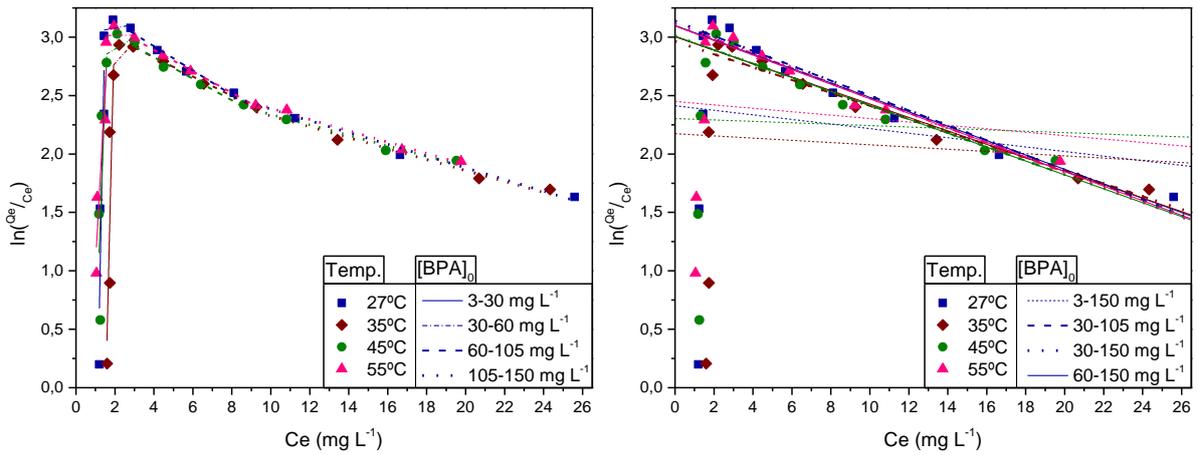
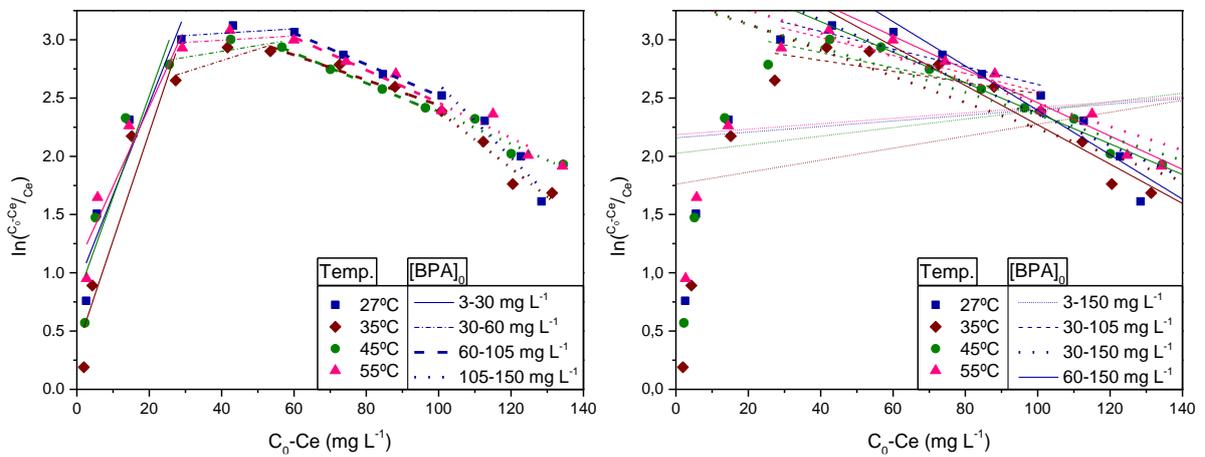


Figura P9. Ajustes lineares para obtenção de  $K_p$



**Tabela P3. Valores de variação de energia livre de Gibbs obtidos pela equação de Gibbs-Helmholtz**

K	$\sim[\text{BPA}]_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\Delta G_{27^\circ\text{C}}$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$\Delta G_{35^\circ\text{C}}$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$\Delta G_{45^\circ\text{C}}$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$\Delta G_{55^\circ\text{C}}$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )
$K_L * C_0$	3	0,38	1,10	1,83	1,24
	6	-1,10	-0,27	0,22	-0,37
	15	-3,23	-2,92	-2,02	-2,70
	30	-4,83	-4,33	-3,61	-4,48
	45	-5,82	-5,37	-4,93	-5,48
	60	-6,65	-6,01	-5,70	-6,44
	75	-7,18	-6,81	-6,29	-7,05
	90	-7,55	-7,33	-6,81	-7,54
	105	-8,02	-7,72	-7,20	-7,97
	120	-8,34	-8,06	-7,57	-8,33
	135	-8,63	-8,36	-7,88	-8,65
	150	-8,88	-8,61	-8,21	-8,88
$K_C$	3	-1,89	-0,48	-1,50	-2,60
	6	-3,76	-2,29	-3,90	-4,49
	15	-5,77	-5,56	-6,16	-6,17
	30	-7,49	-6,79	-7,37	-8,00
	45	-7,79	-7,52	-7,94	-8,40
	60	-7,65	-7,43	-7,77	-8,18
	75	-7,16	-7,14	-7,27	-7,68
	90	-6,75	-6,65	-6,82	-7,39
	105	-6,29	-6,12	-6,39	-6,53
	120	-5,75	-5,44	-6,14	-6,17
	135	-4,99	-4,51	-5,35	-5,67
	150	-4,02	-4,32	-5,10	-5,23
$K_M$	3	-1,01	0,19	-0,33	-1,30
	6	-2,77	-1,47	-2,57	-3,14
	15	-4,81	-4,57	-4,83	-4,96
	30	-6,50	-5,85	-6,11	-6,77
	45	-6,99	-6,66	-6,84	-7,32
	60	-7,20	-6,82	-6,93	-7,45
	75	-7,17	-6,98	-6,82	-7,38
	90	-7,18	-7,01	-6,81	-7,46
	105	-7,30	-7,04	-6,82	-7,34
	120	-7,37	-7,08	-6,95	-7,46
	135	-7,42	-7,10	-6,90	-7,55
	150	-7,48	-7,28	-7,09	-7,62

**Tabela P4. Parâmetros obtidos com o plot de Van't Hoff utilizando diferentes constantes de equilíbrio de modo que  $\ln(K)= a/T + b$**

T	~C <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>L</sub> *[BPA] <sub>0</sub>			K <sub>C</sub>			K <sub>M</sub>		
		b	a	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	b	a	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	b	a	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
27-55°C	3	- 4,2927 6	1209,429 21	0,1845 2	4,04293	- 1073,268 92	- 0,2516 3	1,81162	-494,4786	- 0,4139 5
	6	- 3,4489 9	1127,068 1	0,1147 3	4,96916	- 1124,683 24	- 0,2405 4	2,91951	-616,5868	- 0,3751 9
	15	- 3,2389 6	1342,528 41	0,3139	2,33683	-21,18131	- 0,4979 5	0,9024	293,2037 9	0,0014 3
	30	- 2,3136 7	1244,326 69	0,148	2,6971	45,57831	- 0,4980 4	1,37379	327,5279 7	- 0,3932 5
	45	- 1,8778 7	1238,276 83	0,4211 9	2,90294	41,34741	- 0,4944 3	1,4675	376,1130 5	- 0,1723 2
	60	- 1,2276 1	1130,716 47	0,1591 1	2,47127	157,8393 1	- 0,3921 7	1,08807	512,4833 9	- 0,0578 8
	75	- 1,1926 9	1195,972 53	0,2715 8	2,12476	213,0426	- 0,1198 4	0,58814	668,2473 3	0,2008 6
	90	- 0,7646 5	1118,591 77	0,3088	2,6473	-0,26835	-0,5	0,79362	607,1461 5	0,0549 5
	105	- 0,9347 8	1222,335 84	0,3117 5	1,25943	366,5050 3	0,2845	- 0,16598	909,2444 5	0,3996 6
	120	- 0,7284 6	1199,772 15	0,3201	2,54892	-92,84854	- 0,4751 6	0,16684	815,1202 3	0,3279 9
	135	- 0,6040 5	1197,377 33	0,3201 1	3,73531	- 554,4857 3	- 0,1405 6	0,19832	809,0848 2	0,1700 1
	150	- 0,5584	1214,939 95	0,4202	5,64636	1209,502 48	<b>0,7974</b> 4	0,27098	801,1580 8	0,3360 1
27-45°C	3	- 9,6683 7	2852,935 87	<b>0,9911</b> 2	- 2,30589	867,7809 8	- 0,8406 4	- 4,30397	1375,266 95	- 0,4140 1
	6	- 8,7769 7	2756,013 77	<b>0,9150</b> 9	1,2757	4,53347	-1	- 1,04776	596,3417 4	- 0,9180 4
	15	- 8,0878 6	2825,002 56	<b>0,9299</b> 2	2,66504	121,5270 1	- 0,9647 2	0,17174	1509,310 85	- 0,1443 6
	30	- 8,1420 9	3026,272 75	<b>0,9977</b> 8	- 0,65104	1069,218 41	- 0,3450 3	-2,4916	1113,219 72	0,2740 7
	45	- 5,8758 5	2460,593 07	<b>0,9937</b> 4	1,07801	599,2908 6	- 0,2989 4	- 0,94344	1375,134 1	<b>0,5064</b> 6
	60	- 6,2797 1	2675,313 53	<b>0,9278</b> 7	0,84235	655,8575 1	0,0148 3	-1,7335	1557,833 6	<b>0,6579</b> 2

**Tabela P4. (Continuação)**

75	- 5,9409	2647,661 83	<b>0,9986</b> <b>5</b>	0,6923	650,9922	<b>0,8756</b> <b>2</b>	- 2,32153	516,5895	<b>0,9941</b> <b>4</b>
90	- 4,9373 7	2394,332 65	<b>0,9753</b> <b>7</b>	0,47102	665,0939 1	<b>0,6587</b>	-2,446	1597,608 61	<b>0,9999</b> <b>8</b>
105	- 5,5159 5	2622,954 89	<b>0,9914</b> <b>7</b>	0,69134	540,1889 9	0,0490 7	- 3,19161	1834,284 74	<b>0,9937</b> <b>5</b>
120	- 5,1758	2559,473 85	<b>0,9919</b> <b>3</b>	2,72215	- 145,8119 4	- <b>-0,968</b>	- 2,76666	1711,991 25	<b>0,9579</b> <b>9</b>
135	-5,045	2555,126 38	<b>0,9929</b> <b>9</b>	2,5446	190,4472 9	- <b>0,9687</b> <b>2</b>	-3,4403	1921,535 49	<b>0,9739</b> <b>1</b>
150	- 4,4974 2	2419,232 19	<b>0,9982</b> <b>5</b>	7,24749	- 1699,021 92	<b>0,8750</b> <b>6</b>	- 2,64196	1691,742 26	<b>0,9959</b> <b>5</b>
3	- 0,9965 4	149,6383 3	- <b>0,9788</b> <b>8</b>	12,6901	- 3853,479 28	<b>0,9991</b> <b>7</b>	8,91152	- 2777,211 86	<b>0,9377</b> <b>3</b>
6	0,5012	- 142,9813 5	- <b>0,9720</b> <b>5</b>	13,3957 7	- 3833,979 64	<b>0,8427</b> <b>6</b>	10,1414 4	- 2938,558 83	<b>0,9262</b> <b>4</b>
15	- 1,5051 5	785,0803 7	- <b>0,6590</b> <b>8</b>	3,73861	471,8776 7	- <b>0,2937</b> <b>6</b>	2,34783	- 171,5260 3	0,1630 7
30	0,7237 2	267,7556 6	- <b>0,9544</b> <b>8</b>	7,21699	- 1407,643 61	<b>0,9969</b> <b>2</b>	5,4931	- 996,8960 3	<b>0,6725</b> <b>9</b>
45	0,5669 6	452,2219 3	- <b>0,7013</b> <b>9</b>	5,33267	- 739,8511 6	<b>0,9936</b> <b>4</b>	3,90868	- 408,7680 8	0,2427 5
60	2,4607 7	-55,1604	- <b>0,9954</b> <b>8</b>	4,49707	- 493,4868 5	<b>0,9405</b> <b>5</b>	3,73375	- 338,1442 9	- <b>0,2698</b> <b>9</b>
75	1,3051 9	392,8647 3	- <b>0,8580</b> <b>4</b>	3,20705	- 134,9325 3	- <b>0,6914</b> <b>8</b>	2,33973	- 105,0831 3	- <b>0,9656</b> <b>7</b>
90	1,0692 3	528,9691 2	- <b>0,7415</b> <b>2</b>	4,37362	- 555,3100 7	0,2033 2	2,58938	- 29,77882	- <b>0,9979</b> <b>9</b>
105	1,2913 3	506,6055 6	- <b>0,7782</b>	2,47017	-22,76788	- <b>0,9505</b> <b>3</b>	1,68135	- 315,2981 9	- <b>0,7412</b> <b>5</b>
120	1,4390 7	502,8732 2	- <b>0,7686</b> <b>1</b>	4,44885	- 703,7082 7	- <b>0,0438</b> <b>8</b>	2,22177	- 154,4278 4	- <b>0,9077</b> <b>9</b>
135	1,5798 8	495,2069 3	- <b>0,7723</b> <b>1</b>	7,02863	- 1613,344 26	<b>0,7856</b> <b>2</b>	2,58991	- 40,14997	- <b>0,9962</b> <b>4</b>
150	1,4882 3	556,9164 1	- <b>0,6395</b> <b>9</b>	5,529	- 1171,770 4	0,4428 9	2,00999	- 242,0364 9	- <b>0,8326</b> <b>7</b>

35-55°C

Tabela P5. Erros relativos associados a obtenção da variação de energia livre de Gibbs através das variações de entropia e entalpia obtidas pelo método de Van't Hoff obtidas utilizando a constante  $K_M$  em separadas faixas de temperatura

T (Van't Hoff)	$\Delta G_{27^\circ C}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	ER  <sub>27°C</sub> (%)	$\Delta G_{35^\circ C}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	ER  <sub>35°C</sub> (%)	$\Delta G_{45^\circ C}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	ER  <sub>45°C</sub> (%)	$\Delta G_{55^\circ C}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	ER  <sub>55°C</sub> (%)
27- 45°C	-0,69	<b>31,16</b>	-0,41	<b>316,38</b>	-0,05	<b>85,07</b>	0,31	<b>123,66</b>
	-2,34	<b>15,32</b>	-2,27	<b>54,74</b>	-2,19	<b>14,84</b>	-2,10	<b>33,24</b>
	-4,72	<b>1,82</b>	-4,73	3,65	-4,75	<b>1,63</b>	-4,76	3,88
	-6,33	<b>2,58</b>	-6,17	5,43	-5,96	<b>2,46</b>	-5,75	<b>15,04</b>
	-6,90	<b>1,34</b>	-6,84	<b>2,67</b>	-6,76	<b>1,23</b>	-6,68	<b>8,68</b>
	-7,11	<b>1,28</b>	-6,99	<b>2,55</b>	-6,85	<b>1,19</b>	-6,70	<b>9,98</b>
	-7,16	<b>0,17</b>	-7,00	<b>0,34</b>	-6,81	<b>0,16</b>	-6,62	<b>10,38</b>
	-7,18	<b>0,01</b>	-7,02	<b>0,02</b>	-6,81	<b>0,01</b>	-6,61	<b>11,43</b>
	-7,29	<b>0,21</b>	-7,07	<b>0,41</b>	-6,81	<b>0,20</b>	-6,54	<b>10,86</b>
	-7,33	<b>0,50</b>	-7,15	<b>0,99</b>	-6,92	<b>0,48</b>	-6,69	<b>10,36</b>
	-7,39	<b>0,44</b>	-7,16	<b>0,87</b>	-6,88	<b>0,42</b>	-6,59	<b>12,70</b>
-7,47	<b>0,15</b>	-7,30	<b>0,29</b>	-7,08	<b>0,14</b>	-6,86	<b>10,07</b>	
27- 55°C	-0,41	<b>59,34</b>	-0,53	<b>381,63</b>	-0,68	<b>105,24</b>	-0,83	<b>36,19</b>
	-2,16	<b>21,98</b>	-2,35	<b>60,17</b>	-2,60	<b>1,11</b>	-2,84	<b>9,73</b>
	-4,69	<b>2,53</b>	-4,75	3,97	-4,82	<b>0,07</b>	-4,90	<b>1,14</b>
	-6,15	5,34	-6,24	<b>6,76</b>	-6,36	4,06	-6,47	4,40
	-6,79	2,94	-6,89	3,39	-7,01	<b>2,41</b>	-7,13	<b>2,54</b>
	-6,98	3,09	-7,05	3,39	-7,14	3,01	-7,23	2,92
	-7,02	<b>2,06</b>	-7,06	<b>1,17</b>	-7,11	4,24	-7,16	3,04
	-7,03	<b>2,11</b>	-7,08	<b>0,95</b>	-7,15	4,90	-7,21	3,35
	-7,15	<b>2,13</b>	-7,13	<b>1,27</b>	-7,12	4,38	-7,11	3,18
	-7,19	<b>2,34</b>	-7,20	<b>1,82</b>	-7,22	4,88	-7,23	3,03
	-7,22	<b>2,71</b>	-7,23	<b>1,90</b>	-7,25	5,01	-7,27	3,72
-7,34	<b>1,96</b>	-7,36	<b>1,10</b>	-7,38	4,10	-7,40	2,95	
35- 55°C	0,85	<b>184,51</b>	0,26	<b>37,47</b>	-0,48	<b>45,33</b>	-1,22	6,14
	-0,88	<b>68,34</b>	-1,55	<b>5,54</b>	-2,39	<b>6,76</b>	-3,24	<b>2,94</b>
	-4,43	<b>7,87</b>	-4,59	<b>0,45</b>	-4,78	<b>0,91</b>	-4,98	<b>0,47</b>
	-5,42	<b>16,60</b>	-5,78	<b>1,07</b>	-6,24	<b>2,18</b>	-6,70	<b>1,05</b>
	-6,36	<b>9,14</b>	-6,62	<b>0,68</b>	-6,94	<b>1,41</b>	-7,27	<b>0,70</b>
	-6,51	<b>9,62</b>	-6,75	<b>0,93</b>	-7,06	<b>1,94</b>	-7,38	<b>0,96</b>
	-6,71	<b>6,40</b>	-6,87	<b>1,61</b>	-7,06	3,52	-7,26	<b>1,73</b>
	-6,71	<b>6,55</b>	-6,88	<b>1,90</b>	-7,09	4,16	-7,31	<b>2,02</b>
	-6,82	<b>6,63</b>	-6,93	<b>1,64</b>	-7,07	3,62	-7,21	<b>1,79</b>
	-6,83	<b>7,30</b>	-6,98	<b>1,41</b>	-7,16	3,05	-7,35	<b>1,51</b>
	-6,97	<b>8,44</b>	-6,97	<b>1,84</b>	-7,18	4,04	-7,40	<b>1,97</b>
-7,03	<b>6,08</b>	-7,16	<b>1,56</b>	-7,33	3,41	-7,50	<b>1,69</b>	

Figura P10. Variações de entropia (cima) e entalpia (baixo) calculadas a partir de  $K_D$  e  $K_P$

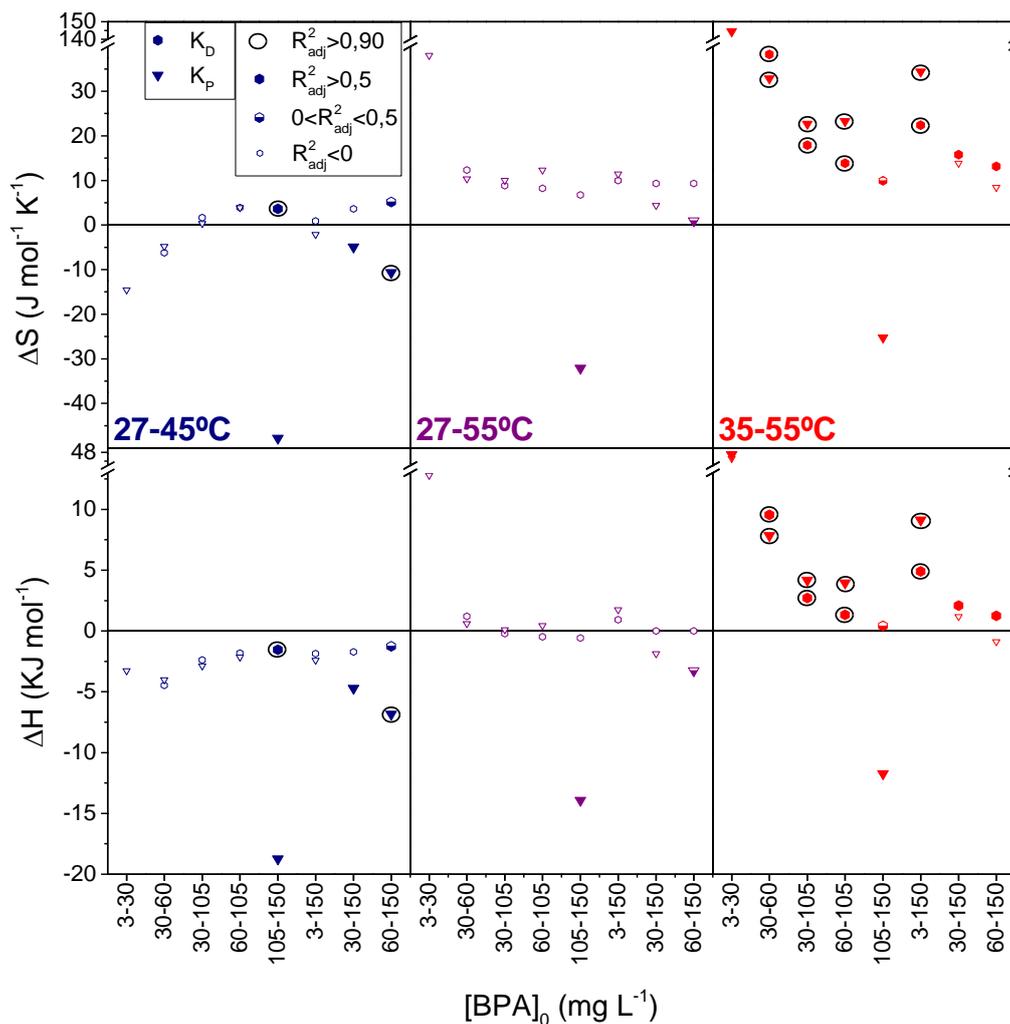
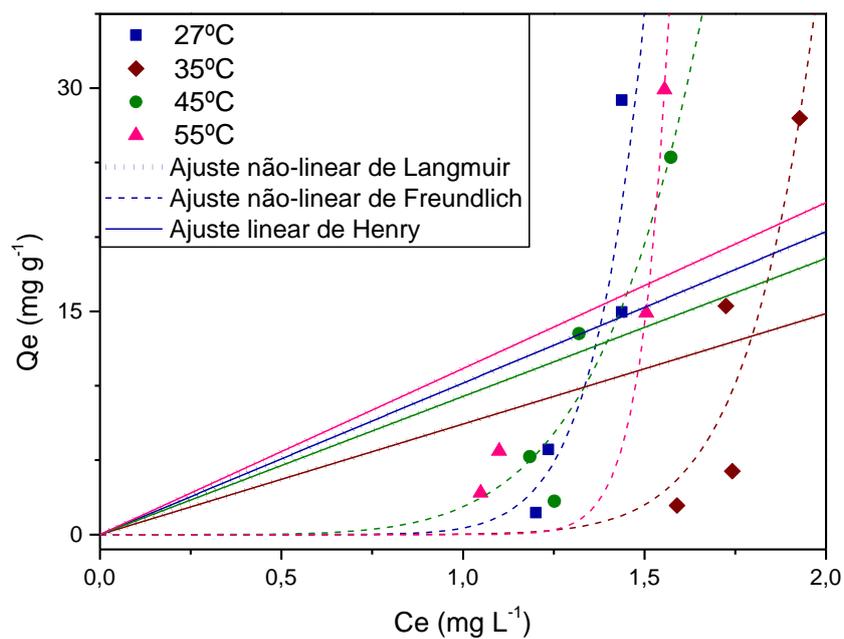


Figura P11. Ajustes não-lineares de Langmuir e Freundlich e ajuste linear de Henry aos experimentos em baixa saturação de BPA ( $[BPA]_0 \approx 3-30 \text{ mg L}^{-1}$ )



**Tabela P6. Parâmetros das Equações de Langmuir, Henry e Freundlich para [BPA]<sub>0</sub>≈3-30 mg L<sup>-1</sup>**

T (°C)	Langmuir			Henry		Freundlich		
	Q <sub>MAX</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	K <sub>H</sub>	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	K <sub>F</sub> <sup>*</sup>	n	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
<b>27</b>	173559	5,86x10 <sup>-5</sup>	-0,2440	10,18	0,1707	0,4289	0,0921	0,6478
<b>35</b>	151713	4,89x10 <sup>-5</sup>	-0,2845	7,43	0,1436	0,0279	0,0949	0,7317
<b>45</b>	215579	4,30x10 <sup>-5</sup>	-0,1146	9,28	0,2569	1,8678	0,1727	0,8163
<b>55</b>	303258	3,68x10 <sup>-5</sup>	0,0459	11,16	0,3640	0,0031	0,0481	0,8690

\*em [(mg/g)/(mg/L)<sup>1/n</sup>]

## PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS DECORRENTES DESSE ESTUDO

- Resumos expandidos publicados em anais de congressos

**Chaves, M.;** CORDEIRO, J. L. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; FIUZA JUNIOR, R. A. Termodinâmica e cinética de adsorção de bisfenol-A sobre carvões porosos: Uma abordagem por comparação de modelos. In: 22º Congresso Brasileiro de Catálise, 2023, Bento Gonçalves. Anais do 22º CBCat, 2023. Disponível em: <<https://submissao.cbcat.sbcat.org.br/index.php/2023-cbcat/article/view/228>>. Acesso em 07 de agosto de 2024

**CHAVES, M.;** CORDEIRO, J. L. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; FIUZA JUNIOR, R. A. BISPENOL-A REMOVAL ON ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM MANGROVE'S PLANT LITTER PREPARED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION AND PHOSPHORIC ACID ACTIVATION. In: 9º Congresso Brasileiro de Carbono, 2021, Virtual. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Carbono. Jacareí - São Paulo: Associação Brasileira de Carbono (ABCarb), 2021. v. 1. p. 173-178.

- Resumos publicados em anais de congressos

**SILVA, M. C. M.;** CORDEIRO, J. L. C.; FIUZA JUNIOR, R. A. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE BISFENOL-A SOBRE CARVÃO ATIVADO POR ÁCIDO FOSFÓRICO. In: Congresso Virtual UFBA 75 Anos, 2021, Salvador. Caderno de resumos - Congresso UFBA 75 anos. Salvador: UFBA, 2021. p. 234-234.

**CHAVES, M.;** CORDEIRO, J. L. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; FIUZA JUNIOR, R. A. Remoção de bisfenol-A por bioadsorventes produzidos a partir de serapilheira coletada na Baía de Todos os Santos. In: 43ª Reunião Anual Virtual da SBQ, 2020, Virtual. Anais da 43ª Reunião Anual Virtual da SBQ. Campinas: Proceedings.Science, 2020.

**SILVA, M. C. M.;** CORDEIRO, J. L. C.; FIUZA JUNIOR, R. A. Desenvolvimento de bioadsorventes para remoção de contaminantes emergentes utilizando biomassa coletada em manguezais. In: Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão, 2019, Salvador. Caderno de Resumos - Congresso da UFBA 2019. Salvador: Editora Universitária - EDUFBA, 2019. p. 306-307.

- Outras publicações do autor

CORDEIRO, J. L. C.; **SILVA, M. C. M.;** MENEZES, R. S. G.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; FIUZA JUNIOR, R. A. Ultra captura de compostos orgânicos voláteis (COVs) sobre materiais carbonáceos sustentáveis derivados do pseudocaule da bananeira. In: 22º Congresso Brasileiro de Catálise, 2023, Bento Gonçalves. Anais do 22º CBCat, 2023.

VIRGENS, F. B. S.; **SILVA, M. C. M.;** FIUZA JUNIOR, R. A. Remoção de contaminantes emergentes aplicando materiais carbonáceos porosos. In: Congresso UFBA 2023, 2023, Salvador. Caderno de Resumos do Congresso UFBA 2023, 2023. p. 231-231.