Termodinâmica e cinética de adsorção de bisfenol-A sobre carvões porosos: Uma abordagem por comparação de modelos

Matheus Chaves M. Da Silva 1,2\*; José L. C. Cordeiro1,3, Artur J. S. Mascarenhas1, 3, Raildo A. Fiuza-Junior1, 2, 3\*

1Laboratório de Catálise e Materiais – LABCAT (@labcat.ufba), DQGI, IQ, Campus Ondina, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 40170-280, Brasil.

2Grupo de Pesquisa em Eletroquímica Energia e Materiais – GPEEM, Campus Ondina, Salvador-BA, 40170-280, Brasil.  
3Laboratório Multianálises – LABMULTI, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente – CIENAM, Campus Ondina, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 40170-280, Brasil. \*matheuscms@ufba.br/ raildofiuza@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O bisfenol-A (BPA) constitui diversos polímeros plásticos e é um contaminante emergente: grupo heterogêneo de substâncias, que causam efeitos adversos na saúde humana e no ecossistema em que são inseridos. Apesar do uso crescente pela sociedade, esses poluentes ainda são pouco monitorados e não são removidos no tratamento convencional de água e esgoto. Métodos adsortivos podem ser usados para sua remoção, como o uso de carvão ativado (AC), que podem ser produzidos a partir de resíduos de biomassa abundantes, baratos e de ocorrência natural. Neste trabalho, a serapilheira (camada superficial do solo composta por resíduos orgânicos) de manguezal foi utilizada na produção de AC avaliado para remoção de BPA. A biomassa foi impregnada com H3PO4 (0,8:1) por pirólise hidrotérmica e carbonizada em pirólise seca, produzindo P20. A termodinâmica, associada a caracterização por FTIR, mostram como materiais com grupos superficiais capazes de formar uma variedade de interações, possuem grande potencial para aplicação na adsorção de moléculas com diferentes grupos funcionais em meio aquoso. Com espontaneidade praticamente inalterada e QMAX (Langmuir) crescente de 27-55ºC (158,19-179,59 mg g-1).

*Palavras-chave: Adsorção, carvão ativado, contaminantes emergentes, bisfenol-A, termodinâmica*

ABSTRACT - Bisphenol-A (BPA) constitutes several plastic polymers and is an emerging contaminant: a heterogeneous group of substances that cause adverse effects on human health and the ecosystem in which they are inserted. Despite the increasing use by society, these pollutants lack monitoring and are not removed in conventional water and sewage treatment. Adsorptive methods can be used for their removal, such as the use of activated carbon (AC), which can be produced from abundant, cheap and naturally occurring biomass residues. In this work, mangrove plant litter (the surface layer of the soil composed of organic residues) was used in the production of AC evaluated for BPA removal. The biomass was impregnated with H3PO4 (0.8:1) by hydrothermal pyrolysis and carbonized in dry pyrolysis, producing P20. Thermodynamics, associated with FTIR characterization, show how materials with surface groups capable of forming a diversity of interaction have great potential for application in the adsorption of molecules with different functional groups in aqueous media. With practically unaltered spontaneity and QMAX (Langmuir) increasing from 27-55ºC (158,19-179,59 mg g-1).

*Keywords: Adsorption, activated carbon, emerging contaminants, bisphenol-A, thermodynamics*

## Introdução

Durante décadas, substâncias com atividade biológica, produzidas para os mais diversos usos, foram descartadas no ambiente, sem muita consideração pelas consequências (1). Como resultado, milhões de pessoas sofrem com doenças que poderiam ser evitadas, além das milhões de mortes por ano (1, 2). Esses contaminantes variam de metais potencialmente tóxicos, poluentes microbianos e prioritários, até os mais recentemente estudados: contaminantes emergentes. Um grupo heterogêneo de substâncias, de origem natural ou sintética. Como agrotóxicos, medicamentos, produtos de beleza, fragrâncias, plastificantes, hormônios, entre outros, que vêm adquirindo uso crescente pela sociedade e possuem potencial de causar efeitos adversos à saúde humana e ao ecossistema em que estão inseridos (3). Dentre eles há o bisfenol-A, ingrediente de diversos polímeros plásticos. Por muitos anos o BPA foi considerado neutro para a saúde humana e ganhou uso comercial na indústria de plásticos por volta da década de 1950 (4). Embora suas propriedades estrogênicas já fossem relatadas em 1936 por Dodds e Lawson (5). Com base em evidências de estudos epidemiológicos, vom Saal e Vandenberg (2021)¸ concluem que baixas doses de BPA geram alterações em órgãos sensíveis a hormônios e estão relacionadas a uma ampla gama de doenças humanas não transmissíveis (6).

Métodos alternativos de remoção podem ser aplicados para remover poluentes emergentes de fontes aquosas. Separação por membrana, processos biológicos, processos oxidativos avançados e processos de adsorção em diferentes materiais, são exemplos (3). Assim como o uso de carvões ativados (7-9), que são materiais carbonáceos muito versáteis, pois ajustes na textura e na química da superfície podem ser facilmente feitos usando diferentes métodos de preparo. 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, principalmente para aplicações em larga escala (10). Um exemplo de possível biomassa precursora é a serapilheira, 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 (11).

O desenvolvimento de materiais relativamente baratos para melhorar o tratamento da qualidade da água está direta ou indiretamente relacionado a alguns Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. 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 (12).

Assim, este trabalho visa avaliar o uso da serapilheira de manguezais da Baía de Todos os Santos, que tenham sido desviadas de seu ecossistema, por correntes marinhas, até sítios urbanos ou resíduos de podas urbanas de regiões costeiras. Visionando a implantação de tecnologias baratas e de fácil acesso para o tratamento de recursos aquosos, evitando impacto ambiental. Agora com foco no estudo da remoção do bisfenol-A. Especificamente neste trabalho tratando de aspectos termodinâmicos de forma crítica e detalhada como pouco visto na literatura.

Há poucas observações de um detalhamento sobre as razões a qual um modelo é utilizado nos cálculos de parâmetros termodinâmicos (variações de entalpia, entropia e energia livre), o que pode levar a conclusões errôneas ou precipitadas. Desta forma, este trabalho visa contribuir com a literatura, apresentando uma forma mais crítica de se pensar no cálculo destes parâmetros, utilizando de diferentes modelos de forma comparativa e fazendo também as devidas modificações quando necessário.

## Experimental

A serapilheira foi previamente seca e triturada, numa faixa de 100-35 mesh. Já triturada, foi posta em uma autoclave internamente revestida com teflon com uma solução de H3PO4 de aproximadamente 20% (m/v) (0,8:1 em razão mássica de agente ativante:biomassa) e enfim levada a pirólise hidrotérmica em mufla Q-318S24, QUIMIS, por 2h a 200ºC. Terminada essa etapa, o hydrochar resultante foi posto para secar por cerca de 72h a 105ºC em estufa. Após secagem, o material foi levado a pirólise a seco em forno tubular vertical EDG10P-S, sob fluxo ascendente de N2 de 150 mL min-1 e β = 10°C min-1. Os materiais finais tiveram carga superficial neutralizada e lavados com água destilada quente (~80ºC) até a completa remoção de fosfato residual, identificado por testes com soluções de H2SO4 (0,1 mol L-1) e molibdato de amônio (3 mol L-1)(13). O carvão ativado produzido foi nomeado P20. EPIs como jaleco, luvas e óculos de proteção foram utilizados no manuseio das substâncias citadas acima, evitando riscos causados pelo contato. Grupos superficiais e mecanismo de adsorção foram avaliados por FTIR (Spectrum 400, Perkim Elmer). Os materiais foram caracterizados por TG, DRX, EDX, Adsorção/dessorção de nitrogênio e MEV.

Soluções de bisfenol-A foram preparadas a partir da solubilização do sólido e outras com a diluição dessas soluções para obter-se uma ampla faixa de concentrações. Durante o preparo foram utilizados EPI’s como jaleco, luvas nitrílicas e óculos de proteção para evitar contato do disruptor endócrino com pele e olhos. Os resultados de estudos termodinâmicos foram obtidos com dados dos testes da influência da concentração inicial de BPA ([BPA]0 ou C0) na adsorção. O qual foi realizado variando [BPA]0 de ~3-150 mg L-1, frente a 25 mg de P20 e agitação de 6h, realizados a 27; 35; 45 e 55°C. Os experimentos foram realizados em frascos de Erlenmeyer postos para agitar a 230rpm em agitador termostatizado Marconi MA-420. As soluções tanto iniciais quanto após experimento foram lidas por espectroscopia eletrônica de absorção na região UV/visível em equipamento Shimadzu, UV1800. Todos os dados foram obtidos em duplicata ou triplicata.

Foram construídas isotermas às quais foram aplicados ajustes não lineares das equações de Langmuir (Eq. 1) e Freundlich (Eq. 2) (14, 15); selecionando dados a partir de [BPA]0=30 mg L-1. A única exceção é o ajuste da equação de Langmuir a 45ºC, que foi feito selecionando-se os dados de [BPA]0=45 mg L-1 em diante, devido ao melhor ajuste e concordância com os demais resultados.

(1) │  (2)

Qe e Ce mantém definições anteriores. KL é a constante da capacidade de cobertura da monocamada (8), estando relacionada com a energia de adsorção (7) e QMAX sendo a máxima capacidade adsortiva para formar a monocamada. KF é a constante de afinidade de Freundlich e 1/n uma constante relacionada à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície (7).

Também foi realizado o ajuste linear ao modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) de acordo com (Eq. 3), para pontos a partir de C0=60 mg L-1. Com Qe sendo a quantidade adsorvida no equilíbrio; QM é a capacidade máxima de adsorção para preenchimento de poros; A constante KD (mol 2 J -2) relaciona-se com a energia livre média de adsorção, E (KJ mol-1), quando ela é transferida do infinito para a superfície do adsorvente na solução, e ε é o potencial de adsorção baseado em na teoria do potencial de Polanyi, sendo igual a RT\*ln(1+CS/Ce), onde CS é a solubilidade do adsorvente (16, 17). A variação de energia livre de adsorção pode ser calculada de duas diferentes formas encontradas comumente na literatura aqui representadas por E (Eq. 4) e E’ (Eq. 5) (18).

(3)

(4) │ (5)

A energia livre de adsorção (ΔG) está relacionada com a constante de equilíbrio e pode ser calculada de acordo com a equação de Gibbs-Helmholtz para isotermas (Eq. 6). Em seguida a variações de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram obtidos pelo modelo de Van’t Hoff, respectivamente a partir dos coeficientes angular e linear do ajuste linear ao plot de ln(K) por T-1 (Eq. 7).

(6) │ (7)

Onde T é a temperatura, R é a constante universal dos gases perfeitos e K é uma constante relacionada ao equilíbrio de adsorção.

## Resultados e Discussão

|  |  |
| --- | --- |
| 1K | 5K |

**Fig. 1** Imagens de MEV do P20

A Fig. 1 apresenta a morfologia do material em diferentes magnificações e mostra grandes cavidades abertas e profundas, consequência de reações de desidratação catalisadas por ácido. P20 é um material que apresentou área específica BET=969 m2 g-1 e volume total de poros 0,5009 cm3 g-1, sendo 0,3359 cm3 g-1 de microporos e 0,1650 cm3 g-1 de mesoporos. A umidade relativa do material, avaliada por TG, foi de 22%, indicando boa quantidade de grupos superficiais capazes de adsorver moléculas de água através de ligações de hidrogênio. Reforçados por resultados de FTIR (Fig. 7), que demonstra um bom desenvolvimento de aromaticidade e grupos oxigenados, como O―H, P=O, P―O―P, P―O―C e P=OOH (1200-900 cm-1), na superfície (9). A presença de óxidos de fósforo na composição do material é suportada por resultados de EDX (67,4% de P2O5 em porcentagem relativa de óxidos). O perfil do difratograma de raios-X do material é característico de materiais amorfos, com picos em 2θ ao redor 24º e 43º típicos reflexão de planos 002 e 010 da estrutura grafítica do material, respectivamente (9).

Observando as isotermas (Fig. 2) e os resultados da tabela 1, nota-se que, em todas as temperaturas, dentre os ajustes representados, o que melhor se ajustou foi o de Langmuir, por ter um valor de R2adj mais próximo da unidade. Como o modelo de Langmuir assume adsorção em monocamada em uma superfície homogênea, desconsiderando interações laterais entre adsorbatos, isso é um indicativo de que a adsorção do bisfenol-A pelo P20 ocorre primariamente em uma monocamada (7-9).É notável, o aumento de QMAX com a temperatura.

**Tabela 1** Parâmetros das Equações de Langmuir e Freundlich

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **T**  **(ºC)** | Langmuir | | | Freundlich | | |
| **QMAX**  **(mg/g)** | **KL**  **(L/mg)** | **R2adj** | **KF\*** | **1/n** | **R2 adj** |
| **27** | 158,2 | 0,21 | 0,9914 | 40,2 | 0,39 | 0,9164 |
| **35** | 166,5 | 0,16 | 0,9816 | 34,4 | 0,44 | 0,9239 |
| **45** | 177,0 | 0,15 | 0,9914 | 31,4 | 0,50 | 0,9657 |
| **55** | 179,6 | 0,16 | 0,9933 | 35,2 | 0,47 | 0,9571 |

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

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Fig. 2** Ajustes não lineares das equações de Langmuir e Freundlich às isotermas (a) e ajustes não lineares das equações de Langmuir superpostos (b)

**Tabela 2** Parâmetros do modeloDubinin-Radushkevich para adsorção de BPA em P20

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **T (ºC)** | **QM (mg g -1)** | **KD(x10-9 mol2 J-2)** | **R2adj** | **E (KJ mol-1)** | **E' (KJ mol-1)** |
| **27** | 192,65 | 7,11 | 0,9947 | 11,86 | 8,38 |
| **35** | 227,33 | 7,62 | 0,9784 | 11,46 | 8,10 |
| **45** | 247,92 | 7,23 | 0,9800 | 11,76 | 8,32 |
| **55** | 231,83 | 5,28 | 0,9922 | 13,76 | 9,73 |

Também foi plotada a isoterma seguindo o modelo D-R (Fig. 3), que apresentou um bom ajuste aos dados, com valores de R2adj próximos da unidade. Os parâmetros obtidos estão presentes na tabela 2. Os valores de QM crescem de 27ºC a 45ºC e reduzem novamente a 55ºC. QM (preenchimento de poros)é maior que QMAX (monocamada), isso pode ser justificado pela diferença dos mecanismos postulados pelos modelos.

**Fig. 3** Isotermas do modelo Dubinin-Radushkevich a 27ºC, 35ºC, 45ºC e 55ºC

A literatura apresenta diferentes constantes K utilizadas para calcular ΔG para o processo de adsorção de BPA em materiais carbonáceos. Dentre eles está KC queé a constante de equilíbrio de adsorção, calculada conforme (Eq. 8) (7). A qual foi avaliada para cada [BPA]0 separadamente, assim como em diferentes faixas de concentrações iniciais, através de médias.

(8)

Uma outra constante comumente usada é o K0 que pode ser obtido a partir da coeficiente linear do ajuste linear ao gráfico de ln(Qe /Ce) por Qe (19), e também pode ser calculado para diferentes faixas de [BPA]0. Além disso, o KL de Langmuir também é utilizado, quando a isoterma de adsorção tem um comportamento que se adequa ao modelo (8). Como as diferentes unidades de KL levam a resultados ΔG muito distinguíveis entre si, por fim, foi proposta uma correção das unidades KL, usando KL\*[BPA]0, convertendo-o a um valor sem unidade, como recomendado pela literatura (20).

A literatura propõe a correção dessa constante multiplicando-se 1000\*KL\*55,5\*MW; com KL em L mg-1; MW sendo a massa molar do adsorbato; 55,5 o número de mols de água por litro (20). Os ΔG’s calculados pelo método foram de -36 a -40 KJ mol-1 (27 a 55ºC), ΔH e ΔS foram -7,32 KJ mol-1 e 97,70 J mol-1, respectivamente. ΔH estaria na faixa de fisissorção (18) e ΔS indica um aumento de entropia após adsorção. Esse modelo parece descrever a interação entre BPA e a superfícies numa situação hipotética da inexistência de solvente, distanciando-se do real cujas energias envolvidas na quebra de interações com moléculas do solvente são uma etapa obrigatória.

Para melhor comparar os resultados da variação da energia livre de Gibbs, os diferentes valores calculados são mostrados na fig. 4, junto as variações de energia livre calculadas pelo modelo D-R. A maioria dos valores de ΔG foram negativos, com poucas exceções.Apontando que a adsorção do BPA por P20 é um processo espontâneo (9).

O cálculo de ΔG com KL\*[BPA]0 considera tanto o potencial da superfície em atrair o adsorvato e formar uma monocamada (KL) quanto a quantidade de adsorvato disponível para o fenômeno de transferência de massa em um único termo, porém não possui um termo que considera as condições no equilíbrio. Já KC considera a variação de concentração (até o equilíbrio), mas não detalhes sobre a superfície do material. Por isso, também foi proposta a interpretação dos parâmetros termodinâmicos através da média entre os modelos (AVG) (Fig. 5 e 6).

O patamar estabelecido (Fig. 5; AVG) coincide com a linha azul tracejada na fig. 4. Os resultados da AVG ΔG possuem tendências semelhantes às da isoterma do modelo D-R (Fig. 3). O quarto ponto ([BPA]0~30 mg L-1) sendo o início de um ponto de inflexão, que dois pontos depois ([BPA]0~60 mg L-1) leva a um limiar, com leve inflexão na curva D-R, mas bem estabelecido na curva AVG ΔG. Como a curva do modelo D-R descreve a energia pelo coeficiente angular (18), mudanças na inclinação podem significar uma mudança no comportamento energético do processo. Um comportamento similar também pode ser observado nas isotermas na Fig. 2a. Assim, suportando a utilização dos parâmetros termodinâmicos AVG como forma coerente de interpretar o processo de adsorção do BPA pelo P20.



**Fig. 4** 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

Comparando esses resultados com as isotermas de Langmuir nota-se que quando superpostas (Fig. 2b), a isoterma a 27ºC tem um comportamento diferente das isotermas 35; 45 e 55ºC que apresentam comportamentos mais similares, diferenciando-se uma da outra por um aumento da capacidade adsortiva com a temperatura. O que indica que o mecanismo de adsorção que ocorre a 27ºC é diferente do mecanismo nas demais temperaturas.

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. 6) em toda a faixa de temperatura estudada (27-55ºC) e também dividindo-a em faixas de 27-45ºC e 35-55ºC.

Em solução, para que ocorra a adsorção primeiramente deve haver a quebra das interações adsorvato-solvente e adsorvente-solvente, um processo endotérmico, que eleva o grau de liberdade das espécies do sistema (ΔH e ΔS positivos). Para que então possa ocorrer a formação de interações 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 (ΔH e ΔS negativos) (18).

Os valores de ΔH AVG, embora relativamente próximos de 0 KJ mol­-1, foram em sua maioria negativos na faixa completa de temperaturas (27-55ºC), apontando a uma reação exotérmica (Fig. 6a). Valores negativos de ΔH indicam que de 27-55ºC, 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 H2O-P20 e H2O-BPA.

Em 27-55ºC, os valores de ΔS flutuam em torno de 0 J mol-1, mas são predominantemente positivos (Fig. 6b), sugerindo o aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução (18), significando que a dessorção de moléculas de água da superfície do material e colapso da esfera de hidratação do BPA está tendo um efeito maior do que a adsorção de BPA sobre a entropia do processo, na faixa completa de temperatura estudada.

No entanto, ao dividir o processo em duas faixas de temperatura separadas, fica claro que em temperaturas mais baixas a natureza exotérmica do processo se torna mais aparente (Fig. 6a). Assim como a variação de entropia é negativa (Fig. 6b).

Quando o processo é observado de 35-55ºC há um caráter endotérmico dominando o mecanismo de adsorção (Fig. 6a). A natureza endotérmica desta etapa no processo pode ser devida à dessorção de moléculas de água. Com isso, a entropia do sistema aumenta e ΔS são positivos (Fig. 6b).

Observa-se que na faixa de [BPA]0~30-105 mg L-1 (Fig. 6; 35-55ºC) os pontos parecem flutuar em torno de uma redução linear tanto em ΔH, quanto em ΔS. Que ao final encontra o ΔH e ΔS calculado com o KL deLangmuir. Isso pode ser um indicativo da finalização de uma monocamada e indicaria que os valores de ΔH estão próximos de 0 KJ mol-1 porque a extensão das interações formadas entre a superfície e o BPA está na mesma faixa das interações com as moléculas de água previamente adsorvidas, indicando a formação de ligações de hidrogênio.

Quando [BPA]0≥120 mg L-1 (Fig. 6) há um incremento de ΔH e ΔS para valores maiores em todas as faixas de temperatura, não tão aparente na curva de KL\*[BPA]0. Se em [BPA]0~105 mg L-1 já existe uma monocamada completa, isso significaria que em concentrações maiores, o adsorvato em excesso seria adsorvido em camadas extras, interagindo com o BPA já adsorvido à superfície.

A adsorção tende a seguir melhor o modelo de Freundlich com o incremento da temperatura (tabela 1) e esse comportamento torna-se aparente nos três últimos pontos das isotermas (Fig. 2a) reforçando a ideia de adsorção em multicamada quando [BPA]0≥120 mg L-1.

Sabe-se que esses tipos de interações são de menor extensão do que as interações diretas com a superfície. Como os processos de quebra de interação com solvente ainda são necessários, entende-se que a compensação de energia leva a um ΔH mais positivo. As interações mais fracas (maior grau de liberdade) vão condicionar também a obtenção de valores de ΔS mais positivos.

**Fig. 5** Mudanças de energia livre do processo de adsorção de BPA por P20 calculadas pela equação de Gibbs-Helmholtz para isotermas

**Fig. 6** Mudança de (a) entalpia e (b) entropia em diferentes faixas de temperatura por concentração inicial de BPA

Os resultados de FTIR (Fig. 7), comparando P20 antes a após adsorção, apresentam um leve deslocamento da banda centrada em 3338→3318 cm-1, que somado ao deslocamento da banda centrada 1074→1052 cm-1, são indícios de ligação de hidrogênio (7, 8).

Porém P20 ainda possui grupos superficiais que permitem formar interações hidrofóbicas, que são interações físicas de longa distância, estabilizadas por um aumento na entropia (21). O que condiz com a termodinâmica que demostra importância do aspecto entrópico do processo para que a adsorção ocorra acima dos 35ºC.

Pode-se interpretar que inicialmente as moléculas de água estão ligadas a sítios de ligação de hidrogênio, deixando livres sítios de interação hidrofóbicas para o BPA interagir. Sua aproximação a sítios apolares, promove o colapso da estrutura organizada da água, aumentando a entropia vicinal. Podendo estabilizar as interações hidrofóbicas e liberando sítios para o BPA formar ligações de hidrogênio (mais estáveis) com a superfície, após aproximação. A sinergia entre interações hidrofóbicas e interações de mais alta energia para adsorção de BPA já é relatada na literatura (22, 23).



**Fig. 7** Espectros FTIR de BPA e P20 antes e depois da adsorção

Dessa forma a manutenção da espontaneidade de adsorção se dá por uma contribuição de interações exotérmicas de alta energia e interações que contribuem e são estabilizadas por ganho entrópico. Demostrando como adsorventes com grupos superficiais capazes de formar variados tipos de interação possuem grande potencial para aplicação na remoção de poluentes emergentes.

Conclusões

O P20 tem capacidade máxima de adsorção do BPA para formar monocamada de 158,19 mg g-1, a 27°C e cresce até 179,59 mg g-1 a 55ºC. Os estudos termodinâmicos mostram que a adsorção do BPA pelo P20 possui resistência ao estresse térmico com espontaneidade praticamente inalterada de 27-55ºC. Uma reação exotérmica com a diminuição da aleatoriedade do sistema prevalece em temperaturas mais baixas, mas um processo endotérmico de alta entropia prevalece de 35-55ºC. Os dados de FTIR apontam que a adsorção do BPA pelo P20 envolve ligações de hidrogênio. Porém, o apontamento da entropia como um fator importante para que a adsorção ocorra propriamente, indica que interações hidrofóbicas também desempenham um papel importante para esse processo adsortivo.

Agradecimentos

Este estudo foi parcialmente financiado pelo CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo: 441264/2017-4) — Brasil. Ao MCTI/FINEP, projeto Materiais Avançados e Minerais Estratégicos 2020, aprovado sob o número de Ref. 0057/21.

## Referências

1. S. K. SAHOO; S. G. GOSWAMI. *Journal of Future Sustainability*, **2024**, 4, 23-34. *Article in press*.
2. WHO. *Safer water, better health.* Geneva, **2019**.
3. M. KUMAR; et al. *Science of The Total Environment*, **2023**, 856, 160031.
4. T. T. Schug; et al. In: *Dioxins and Health: Including Other Persistent Organic Pollutants and Endocrine Disruptors*, A. I. Schecter, Ed.; John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2012**, Ed. 3, 381-413.
5. E. C. DODDS; W. LAWSON. *Nature*, **1936**, 137, 3476, 996-996.
6. F. S. VOM SAAL; L. N. VANDENBERG. *Endocrinology*, **2021**, 162, 3, 1-25
7. A. C. ARAMPATZIDOU; E. A. DELIYANNI. *Journal of colloid and interface science*, **2016**, 466, 101-112.
8. M. ZBAIR; et al. *Environmental Science and Pollution Research*, **2018**, 25, 2, 1869-1882.
9. El M. CHATIR; et al. *Surfaces and Interfaces*, **2022**, 30, 101849.
10. Z. HEIDARINEJAD; et al. *Environmental Chemistry Letters*, **2020**, 18, 2, 393-415.
11. J. S. LIMA; et al. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2020**, 31, 7, 1445-1452.
12. UN. Resolution adopted by the General Assembly on 1 September 2015. A/RES/71/1, 3 October **2016** (The New York Declaration).
13. D. R. DE OLIVEIRA. Trabalho de conclusão de graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. **2017**.
14. I. LANGMUIR. *Journal of the American chemical society*, **1916**, 38, 11, 2221-2295.
15. H. FREUNDLICH. *Transactions of the Faraday Society*, **1932**, 28, 195-201.
16. M. DUBININ. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **1947**, 55, 327-329.
17. Q. HU; Z. ZHANG. *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, 277, 646-648.
18. V. PUCCIA; M. J. AVENA. *Colloid and Interface Science Communications*, **2021**, 41, 100376.
19. E. BALDIKOVA; K. POSPISKOVA; I. SAFARIK. *Chemical Engineering & Technology*. **2019**, 43, 168-171.
20. H. N. TRAN; et al. *Water research*. **2017**, 120, 88-116.
21. E. J. BARREIRO; C. A. M. FRAGA. In: *Química Medicinal: As bases moleculares da ação dos fármacos*. Ed.3; Artmed Editora, Porto Alegre, **2015**. 4-15.
22. P. H. SHAO; et al. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 403, 123705.
23. X. ZHOU; et al. *Langmuir*, **2014**, 30, 46, 13861-13868.