

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE BISFENOL A E BISFENOL S POR
ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS
COMERCIALIZADOS NO BRASIL**

NAYARA DOS SANTOS OLIVEIRA

ORIENTADORA: YOVANKA PEREZ GINORIS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

PUBLICAÇÃO: PPGTARH.DM – 266/2024

BRASÍLIA/DF: MAIO – 2024

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE BISFENOL A E BISFENOL S POR ADSORÇÃO EM
CARVÕES ATIVADOS COMERCIALIZADOS NO BRASIL**

NAYARA DOS SANTOS OLIVEIRA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS.**

APROVADA POR:

**YOVANKA PÉREZ GINORIS, Doutora (ENC/UnB)
(ORIENTADORA)**

**ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM, Doutora (ENC/UnB)
(EXAMINADORA INTERNA)**

**EMÍLIA KIYOMI KURODA, Doutora (UEL)
(EXAMINADORA EXTERNA)**

DATA: BRASÍLIA/DF, MAIO de 2024.

FICHA CATALOGRÁFICA

OLIVEIRA, NAYARA DOS SANTOS

Remoção de bisfenol A e bisfenol S por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil [Distrito Federal] 2024.

xvii, 126p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2024).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1.Adsorção

2.Carvão ativado

3.Bisfenol S

4.Bisfenol A

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

OLIVEIRA., N. S. (2024). Remoção de bisfenol A e bisfenol S por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PPGTARH.DM-266/2024, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 126p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Nayara dos Santos Oliveira.

TÍTULO: Remoção de bisfenol A e bisfenol S por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil.

GRAU: Mestre

ANO: 2024

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito da autora.

Nayara dos Santos Oliveira
nayaraoliveir.no@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que tornaram possível a conclusão deste mestrado. Em primeiro lugar, agradeço a Deus por Sua bondade infinita e por todas as bênçãos que tenho recebido. Toda a glória seja dada a Ele.

Sou imensamente grata à minha orientadora, Yovanka Perez Ginoris, por sua orientação, apoio e amizade ao longo do percurso acadêmico. Ela é um exemplo a ser seguido. Seu comprometimento e dedicação foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Também gostaria de agradecer aos professores e membros do corpo docente do PTARH pelo conhecimento transmitido e pela inspiração contínua. A toda equipe técnica do laboratório, em especial à Cássia Cavalcante e à Sara Kollar, que acompanharam esse processo e sempre estiveram dispostas em contribuir.

Aos meus pais, Olimpia e Sebastião, e às minhas irmãs, Taiz e Mirely, agradeço por seu amor incondicional, paciência e incentivo ao longo de todos esses anos. O apoio constante da minha família foi força motriz durante os momentos mais desafiadores.

Além disso, não posso deixar de expressar minha gratidão aos meus colegas e amigos do PTARH, em especial Sarah Brito e Gabriel Paiva, cujo apoio e colaboração tornaram esta jornada mais significativa e enriquecedora. Suas contribuições foram inestimáveis e tornaram cada desafio mais fácil de superar.

À professora Ariuska e à professora Emília pela disponibilidade de compor a banca e pela generosidade ao revisar este trabalho. Suas contribuições foram importantíssimas para o aprimoramento deste estudo.

Por fim, gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as fontes de financiamento que tornaram este projeto possível, Decanato de Pós-Graduação (DPG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e projeto PATCHER (Protecting Aquatic Ecosystem and Human Health from Micropollutants).

RESUMO

REMOÇÃO DE BISFENOL A E BISFENOL S POR ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS COMERCIALIZADOS NO BRASIL

Os bisfenóis são compostos orgânicos fenólicos sintéticos muito utilizados como monômeros ou aditivos na produção de resinas epóxi e plásticos policarbonatos. O Bisfenol S (BPS) surgiu como um substituto ao Bisfenol A (BPA), no entanto, apresenta características disruptivas endócrinas assim como o BPA. A presença desses compostos em mananciais utilizados para abastecimento de água para consumo humano no Brasil apresenta um desafio imposto às estações de tratamento de água. Desta forma, é necessário o emprego de tecnologias viáveis que possibilitem a complementação dos sistemas convencionais de tratamento de água visando a remoção desses contaminantes. A adsorção por carvão ativado pode ser uma opção tecnológica efetiva para a remoção de BPS e BPA. Esse trabalho avaliou três carvões ativados (BETM, COCO e SIAL) de origem vegetal e mineral comercializados no Brasil, com o objetivo de analisar a capacidade adsorptiva e o desempenho de cada carvão na remoção de BPS e BPA em matriz de água ultrapura. Os três carvões ativados foram caracterizados em relação ao pH, ao pH_{PCZ} , à área superficial específica e aos grupos funcionais. Posteriormente, foram conduzidos ensaios cinéticos e de adsorção no equilíbrio, utilizando espectrofotometria UV-VIS para quantificação dos bisfenóis. Os ajustes aos modelos cinéticos indicaram que os dados experimentais foram melhor representados pelo modelo de pseudosegunda ordem. O ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris indicou que a difusão intrapartícula é o principal mecanismo do processo de adsorção de BPS e BPA e é considerada a etapa limitante do processo, influenciando a cinética global da adsorção dos bisfenóis nos carvões ativados avaliados. Para os três materiais adsorventes, o equilíbrio de adsorção de BPS e BPA foi atingido após 2 horas de tempo de contato. Os dados experimentais de capacidade de adsorção no equilíbrio se ajustaram adequadamente à isoterma de Langmuir. De acordo com a isoterma, os carvões analisados foram efetivos na remoção de Bisfenol S e Bisfenol A. O carvão BETM apresentou maiores capacidades de adsorção (Q^0_{max}) de BPS e BPA, 260,62 e 264,64 mg/g, respectivamente, seguido pelo carvão SIAL que apresentou Q^0_{max} de 248,25 mg/g de BPS e 231,20 mg/g de BPA. Por fim, o carvão COCO foi o adsorvente que apresentou a menor capacidade de adsorção entre os carvões avaliados com Q^0_{max} de 136,51 mg/g de BPS e 150,03 mg/g de BPA, que representam 52% e 56% das capacidades máximas de adsorção de BPS e BPA, respectivamente, no carvão ativado BETM. Os resultados do estudo indicam que, em geral, o uso de carvões ativados com características superficiais básicas, elevada área superficial específica e elevado volume de mesoporos favorecem a adsorção de bisfenóis em meio aquoso.

Palavras-chave: adsorção, carvão ativado, bisfenol S, bisfenol A.

ABSTRACT

REMOVAL OF BISPHENOL A AND BISPHENOL S BY ADSORPTION ON ACTIVATED CARBONS COMMERCIALIZED IN BRAZIL

Bisphenols are synthetic phenolic organic compounds widely used as monomers or additives in producing epoxy resins and polycarbonate plastics. Bisphenol S (BPS) has emerged as a substitute for Bisphenol A (BPA); however, it exhibits endocrine-disrupting characteristics similar to BPA. The presence of these compounds in water sources used for public water supply in Brazil poses a challenge to water treatment plants. Therefore, viable technologies that complement conventional water treatment systems are necessary to remove these contaminants. Activated carbon adsorption can be an effective technological option for removing BPS and BPA. This work evaluated three activated carbons (BETM, COCO and SIAL) of vegetable and mineral origin sold in Brazil to analyze each carbon's adsorptive capacity and performance in removing BPS and BPA in an ultrapure water matrix. The three activated carbons were characterized by pH, pH_{PZC} , specific surface area, and functional groups. Afterward, Kinetic and equilibrium adsorption experiments were conducted, using UV-VIS spectrophotometry to quantify the bisphenols. The adjustments to the kinetic models indicated that the pseudo-second-order model better represented the experimental data. The adjustment of experimental data to the Weber and Morris intraparticle diffusion kinetic model indicated that intraparticle diffusion is the main mechanism of the BPS and BPA adsorption process and the limiting step of the process, influencing the global kinetics of bisphenol adsorption on evaluated activated carbons. The three carbons reached the adsorption equilibrium of BPS and BPA after 2 hours of contact time. The experimental data of adsorption capacity at equilibrium adequately fit the Langmuir isotherm. According to the isotherms, the analyzed carbons were effective in removing Bisphenol S and Bisphenol A. BETM exhibited the highest adsorption capacities (Q^0_{max}) for BPS and BPA, 260.62 and 264.64 mg/g, respectively, followed by SIAL with Q^0_{max} equal to 248.25 mg/g of BPS and 231.20 mg/g of BPA. Finally, COCO was the adsorbent with the lowest adsorption capacity among the carbons evaluated, with Q^0_{max} of 136.51 mg/g BPS and 150.03 mg/g BPA, which represent 52% and 56% of the capacities' maximum adsorption of BPS and BPA, respectively, on BETM activated carbon. The results of this study showed that, in general, using activated carbons with basic surface characteristics, a high specific surface area, and a high volume of carbon mesopores promotes both bisphenols' adsorption process in an aqueous medium.

Keywords: adsorption, activated carbon, bisphenol S, bisphenol A.

SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO	17
2 -	OBJETIVOS	20
	2.1 – OBJETIVO GERAL	20
	2.1.1 – Objetivos Específicos	20
3 -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
	3.1 – CONTAMINANTES EMERGENTES	21
	3.1.1 – Os Bisfenóis	23
	3.1.2 – Ocorrências de Bisfenóis no Brasil	27
	3.1.3 – Legislação aplicada a Bisfenóis	32
	3.1.4 –Efeitos toxicológicos do Bisfenol S e do Bisfenol A	34
	3.2 – FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO	38
	3.2.1 – Carvão Ativado	39
	3.2.1.1 – Processo de Produção de Carvão Ativado	41
	3.2.1.2 – Carvão Ativado em Pó (CAP) e Carvão Ativado Granular (GAC)	42
	3.2.2 – Cinética de Adsorção	43
	3.2.3 – Equilíbrio de Adsorção	48
	3.2.4 – Remoção de BPS por Adsorção	50
4 -	MATERIAIS E MÉTODOS	58
	4.1 – ÁGUA DE ESTUDO E MÉTODOS	59
	4.1.1 – Preparação dos padrões de BPS e BPA	60
	4.1.2 – Quantificação de BPS e BPA	60
	4.1.3 – Validação dos Métodos Analíticos de Quantificação de BPS e BPA	61
	4.2 – MATERIAIS ADSORVENTES E MÉTODOS	64
	4.2.1 – Área Superficial	65
	4.2.2 – Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	65
	4.2.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	66
	4.2.4 – pH	66
	4.3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	67

4.3.1 – Ensaio Cinéticos de Adsorção.....	67
4.3.2 – Ensaio de Adsorção no Equilíbrio.....	69
5 - RESULTADOS E DICUSSÕES	71
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	72
5.1.1 – pH e Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	72
5.1.2 – Análise textural BET e distribuição do volume de poros	74
5.1.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	76
5.2 – VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS	78
5.2.1 – Faixa de trabalho e Linearidade.....	78
5.2.2 – Seletividade.....	80
5.2.3 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	81
5.2.4 – Exatidão	82
5.3 – ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO	84
5.3.1 – Determinação do Tempo de Equilíbrio de Adsorção.....	84
5.3.2 – Aplicação dos Modelos Cinéticos de Adsorção	86
5.4 – ENSAIOS DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO.....	98
6 – CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tipos de bisfenóis e suas respectivas estruturas moleculares	23
Tabela 3.2 - Níveis de bisfenóis em corpos aquáticos e em estação de tratamento de esgoto na Eslovênia.....	27
Tabela 3.3 - Níveis de bisfenóis na Baía de Guanabara, RJ e em afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto do Rio de Janeiro.....	28
Tabela 3.4 - Níveis de bisfenóis em amostras de urina de pessoas residentes na região amazônica brasileira	29
Tabela 3.5 - Níveis de BPA em corpos aquáticos e em estação de tratamento de água e esgoto do território brasileiro.....	30
Tabela 3.6 - Níveis de BPA no Lago Paranoá, DF, e nas estações de tratamento de esgoto Brasília Sul e Norte	31
Tabela 3.7 - Propriedades físicas e químicas do BPS e do BPA.....	34
Tabela 3.8 - Efeitos tóxicos causados por BPS a diferentes organismos	36
Tabela 3.9 – Características físicas de carvões ativados em pó (PAC) e granular (CAG)...	43
Tabela 3.10 - Condições experimentais de diferentes estudos sobre a remoção de BPS por adsorção	51
Tabela 3.11 - Características físicas dos adsorventes avaliados nos estudos de remoção de BPS por adsorção	52
Tabela 4.1 - Doses de cada carvão ativado utilizadas nos ensaios de adsorção no equilíbrio	69
Tabela 5.1 - Materiais adsorventes avaliados	72
Tabela 5.2 - Valores de pH e Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}) de cada carvão ativado analisado.	73
Tabela 5.3 - Características texturais dos carvões ativados.....	75

Tabela 5.4 - Valores de concentração de BPS obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de BPS.....	80
Tabela 5.5 - Valores de concentração obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de BPA.	81
Tabela 5.6 – Limite de quantificação e Limite de detecção obtidos na quantificação de BPS por espectrofotometria UV-VIS em matriz de água ultrapura.	81
Tabela 5.7 - Limite de quantificação e Limite de detecção obtidos na quantificação de BPA por espectrofotometria UV-VIS em matriz de água ultrapura.	82
Tabela 5.8 – Exatidão obtida para o método de quantificação de BPS.....	83
Tabela 5.9 - Exatidão obtida para o método de quantificação de BPS.....	83
Tabela 5.10 - Parâmetros cinéticos obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.	87
Tabela 5.11 - Comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos neste estudo e em outros estudos de adsorção de BPS em diferentes carvões ativados.	91
Tabela 5.12 - Parâmetros cinéticos obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de Weber-Morris e Boyd.	92
Tabela 5.13 - Parâmetros obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.	102
Tabela 5.14 - Valores do fator R_L para os processos de adsorção de BPS e BPA em cada carvão ativado.....	105
Tabela 5.15 - Comparação dos parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção de BPS e BPA obtidos em diferentes estudos, incluindo o presente estudo.	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Rotas percorridas por contaminantes emergentes.....	22
Figura 3.2 - Principais vias de contaminação por bisfenóis e principais efeitos à saúde.	26
Figura 3.3 - Estrutura molecular do BPS e do BPA.	34
Figura 3.4 - Exemplo da estrutura porosa de um carvão ativado.	40
Figura 3.5 - Exemplos de grupos funcionais presentes em superfícies de carvões ativados.	41
Figura 3.6 - Mecanismos da cinética de adsorção.	44
Figura 4.1 - Fluxograma metodológico	58
Figura 4.2 - Diagrama esquemático do arranjo óptico de um espectrofotômetro UV-VIS..	61
Figura 4.3 - Representação esquemática do ensaio de cinética de adsorção.	68
Figura 4.4 - Representação esquemática do ensaio de adsorção no equilíbrio.....	70
Figura 5.1 - Isotermas de adsorção de N ₂ para os carvões analisados	75
Figura 5.2 - Espectros de infravermelho obtidos para cada carvão ativado por meio da análise FTIR.	77
Figura 5.3 - Faixa de trabalho e linearidade para o método analítico de quantificação de BPS empregando espectrofotometria UV-VIS em comprimento de onda de 275 nm	79
Figura 5.4 - Faixa de trabalho e linearidade para o método analíticos de quantificação de BPA empregando espectrofotometria UV-VIS em comprimento de onda de 277 nm	79
Figura 5.5 – Perfil temporal de variação da fração residual (C/C_0) de Bisfenol S no ensaio cinético de adsorção. C_0 é a concentração inicial de BPS (15 mg/L). C é a concentração de BPS em um determinado tempo. Dose de carvão aplicada: BETM (30mg/L), COCO (50 mg/L) e SIAL (30 mg/L).....	85
Figura 5.6 - Perfil temporal de variação da fração residual (C/C_0) de Bisfenol A no ensaio cinético de adsorção. C_0 é a concentração inicial de BPA (15 mg/L). C é a concentração	

de BPA em um determinado tempo. Dose de carvão aplicada: BETM (30mg/L), COCO (50 mg/L) e SIAL (30 mg/L).....	86
Figura 5.7 - Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para BPS e BPA no carvão ativado BETM (concentração inicial de BPS = 15mg/L; concentração de carvão BETM = 30 mg/L; temperatura \cong 25 °C)88	
Figura 5.8 - Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para BPS e BPA no carvão ativado COCO (concentração inicial de BPS = 15mg/L; concentração de carvão COCO = 50 mg/L; temperatura \cong 25 °C)89	
Figura 5.9 - Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para BPS e BPA no carvão ativado SIAL (concentração inicial de BPS = 15mg/L; concentração de carvão SIAL = 30 mg/L; temperatura \cong 25 °C) .89	
Figura 5.10 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção de BPS nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.	93
Figura 5.11 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção de BPA nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.	93
Figura 5.12 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de Boyd para adsorção de BPS nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.	96
Figura 5.13 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de Boyd para adsorção de BPA nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.	97
Figura 5.14 - Percentual de remoção de BPS em função da dosagem de carvão ativado. Concentração inicial de BPS na água de estudo: 15mg/L	99
Figura 5.15 - Percentual de remoção de BPA em função da dosagem de carvão ativado. Concentração inicial de BPA na água de estudo: 15mg/L	99
Figura 5.16 – Isotermas de adsorção de BPS e BPA em carvão ativado betuminoso (BETM). q_e : capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg/g); C_e : concentração de adsorvato no meio no estado de equilíbrio (mg/L).....	103

Figura 5.17 - Isotermas de adsorção de BPS e BPA em carvão ativado de casca de coco (COCO). q_e : capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg/g); C_e : concentração de adsorvato no meio no estado de equilíbrio (mg/L) 103

Figura 5.18 - Isotermas de adsorção de BPS e BPA em carvão ativado vegetal (SIAL). q_e : capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg/g); C_e : concentração de adsorvato no meio no estado de equilíbrio (mg/L) 104

LISTA DE SÍMBOLOS

Q_{max}^0 – Capacidade máxima de adsorção

Å – Angstrom

AE1 – Água ultrapura + BPS

AE2 – Água ultrapura + BPA

a_{RP} – Constante de Redlich-Peterson

BETM – Carvão ativado comercial produzido a partir de betume

BPA – Bisfenol A

BPAF – Bisfenol AF

BPAP – Bisfenol AP

BPB – Bisfenol B

BPC – Bisfenol C

BPE – Bisfenol E

BPF – Bisfenol F

BPP – Bisfenol P

BPS – Bisfenol S

BPZ – Bisfenol Z

C_0 – Concentração inicial de adsorvato

CAG – Carvão Ativado Granular

CAP – Carvão Ativado em Pó

C_e – Concentração de adsorvato no estado de equilíbrio

cm^3/g – centímetros cúbicos por grama

COCO – Carvão ativado comercial produzido a partir de casca de coco

ECHA – Agência Europeia dos Produtos Químicos

EFSA – Agência Europeia de Segurança Alimentar

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

ETAs – Estações de Tratamento de Água

ETEs – Estações de Tratamento de Esgoto
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
g/mol – grama por mol
 k_1 – Constante de velocidade da equação de PFO
 k_2 – Constante de velocidade da equação de PSO
kcal/mol – quilocaloria por mol
 K_F – Constante de Freundlich
 kg/m^3 – quilograma por metro cúbico
 K_L – Constante de Langmuir
 k_p – Constante de velocidade da equação de difusão intrapartícula
 k_p – Constante de velocidade da equação de difusão intrapartícula
 K_{RP} – Constante de Redlich-Peterson
LOD – Limite de detecção
LOQ – Limite de quantificação
m – Massa
 m^2/g – metro quadrado por grama
mm – milímetro
ng/L – nanograma por litro
nm – nanômetro
pg/g – picograma por grama
 pH_{PZC} – Ponto de Carga Zero
POP – Poluente Orgânico Persistente
ppt – partes por trilhão
PSO – Pseudossegunda Ordem
q – Capacidade de adsorção
 q_e – Capacidade de adsorção do sólido adsorvente no equilíbrio
rpm – rotações por minuto
SIAL – Carvão ativado comercial vegetal

ton/ano – toneladas por ano

UV-VIS – Ultravioleta – Visível

V – Volume

$\mu\text{g/L}$ – micrograma por litro

1 - INTRODUÇÃO

O intenso desenvolvimento tecnológico contribuiu para o surgimento de novos compostos sintéticos largamente utilizados pelo setor industrial e, em consequência, pela população. A disponibilidade desses compostos nos ambientes aquáticos é facilitada por diversas fontes de poluição como lixiviados de aterros sanitários e lixões; águas residuárias; fertilizantes e pesticidas; derivados do petróleo, que podem ser liberados nos corpos hídricos. Esses compostos podem alcançar corpos hídricos, tanto superficiais como subterrâneos, podendo provocar efeitos adversos à biota aquática e quando os corpos hídricos são empregados como mananciais de abastecimento podem representar riscos para a saúde humana. Em virtude da preocupação ambiental, a atenção dada a esses compostos, e aos possíveis riscos decorrentes da presença destes no meio ambiente, é crescente.

Numerosos são os trabalhos que relatam a ocorrência de compostos orgânicos em corpos hídricos. Esses compostos são conhecidos como contaminantes de preocupação emergente. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) define contaminantes de preocupação emergente como compostos que não possuem status regulatório; seus efeitos ao meio ambiente e à saúde humana caracterizam uma ameaça, além de não serem totalmente conhecidos; ademais, estão presentes em baixas concentrações no meio ambiente, concentrações da ordem de micrograma (μg), nanograma (ng) e até picograma (pg) por litro (L).

Os bisfenóis, bisfenol A (BPA), bisfenol S (BPS) e bisfenol F (BPF), são considerados contaminantes emergentes. Estes compostos podem causar efeitos adversos aos ecossistemas e à saúde humana, principalmente por serem disruptores endócrinos, ou seja, tais compostos interferem no sistema endócrino dos organismos, perturbando a produção, liberação, transporte, metabolismo, ligação ou ação de hormônios (Guo *et al.*, 2019; Malaise *et al.*, 2020). De acordo com Hao *et al.* (2021), a exposição ao BPA e ao BPS tem sido associada a sintomas depressivos, especialmente em homens.

Os bisfenóis são aplicados principalmente na produção de diversos bens de consumo, na produção de resinas epóxi, em revestimento de tubulações de água; e na fabricação de papéis

térmicos (HBM4EU, 2024). Por serem utilizados na fabricação de plásticos, os bisfenóis podem ser liberados para o meio ambiente a partir da degradação de microplásticos (Narevski *et al.*, 2021). Em consequência das múltiplas aplicações, no Brasil, o BPS foi detectado em esgoto bruto, esgoto tratado e em urina humana (Silva, 2020b; González *et al.*, 2024).

Concentrações de BPA foram detectadas no Lago Paranoá, localizado no Distrito Federal (DF), variando de 0,002 a 1,231 µg/L (Santana, 2013; Costa, 2014; Silva, 2015 e Moura, 2022). Em 1960, Brasília, a capital do Brasil, foi inaugurada e, desde então, a população aumentou. O crescimento populacional associado à necessidade de água de qualidade foi essencial para desencadear a crise hídrica de 2017, que resultou em um extenso período de racionamento. Como solução alternativa, o Lago Paranoá, principal corpo hídrico do DF, antes utilizado como corpo receptor, tornou-se fonte de abastecimento público de água com a instalação da Estação de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte, produzindo 700 L/s de água potável para abastecer nove regiões administrativas do DF. Essa instalação utiliza a tecnologia de ultrafiltração por membranas para produzir água potável. Entretanto, a tecnologia de ultrafiltração é ineficaz na remoção de matéria orgânica dissolvida, que pode incluir compostos orgânicos como os bisfenóis. Embora a ETA Lago Norte produza água tratada para abastecer a região, outras etapas de tratamento devem ser implementadas para garantir a remoção adequada da matéria orgânica dissolvida e de outros contaminantes, assegurando assim a qualidade da água fornecida à população. Nesse contexto, um desafio é imposto às ETAs, considerando a qualidade da água potável e consequente preocupação com a saúde pública.

A Diretiva da União Europeia 2020/2184 sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano estabeleceu um limite para BPA em água para consumo humano de 2,5 µg/L. Face às restrições impostas, o uso de BPS como o principal substituto ao BPA vem se intensificando, o que acarretou à produção de 52 mil toneladas de BPS em 2022, e estima-se que aumente para 81,21 mil toneladas em 2032 (Research and Markets, 2023).

À medida que mais estudos demonstram os efeitos de BPS e BPA na saúde humana e no meio ambiente (Guo *et al.*, 2019; Malaise *et al.*, 2020), os padrões de qualidade da água potável estão se tornando cada vez mais rigorosos do ponto de vista legislativo. Portanto, é necessário avaliar tecnologias de tratamento de água economicamente viáveis para remover

esse contaminante e outros bisfenóis, diminuindo os riscos à saúde humana associados ao consumo de água contaminada.

A nível nacional, até o momento, não há exigências referentes aos limites dessas substâncias na Portaria GM/MS nº 888 de 2021, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. No entanto, espera-se que futuramente, nas próximas revisões, tendo em vista a preocupação sanitária, esses compostos sejam inseridos no escopo. Ressalta-se que há um desafio no campo de tratamento de água, visto que, as concentrações limites estabelecidas pelos órgãos internacionais são baixas.

Diante da necessidade do emprego de tecnologias viáveis que possibilitem a remoção desses contaminantes de preocupação emergente no tratamento de água para consumo humano, a adsorção em carvão ativado pode ser considerada uma alternativa viável. Até o momento, são poucos os estudos, a nível nacional e mundial, com carvões ativados para a remoção de BPS, e nenhum estudo analisou a influência das características texturais e químicas dos carvões ativados na adsorção de BPS. Em face a essa carência, é necessário avaliar o potencial dos carvões ativados produzidos e comercializados no país de forma a fornecer ao setor de abastecimento de água informações e resultados sobre a eficiência desses adsorventes que possibilitem sua aplicação no tratamento de água para consumo humano com foco na remoção desses microcontaminantes.

2 - OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de Bisfenol S (BPS) e de Bisfenol A (BPA) em matriz de água ultrapura por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil.

2.1.1 – Objetivos Específicos

- Investigar a cinética de adsorção de BPS e de BPA por três carvões ativados em matriz de água ultrapura.
- Avaliar a capacidade de adsorção, mediante as isotermas de adsorção, de BPS e de BPA pelos três carvões ativados em água ultrapura.
- Estabelecer a relação entre as características texturais e químicas dos três carvões ativados a suas respectivas capacidades de adsorção de BPS e BPA com vista a inferir sobre as características desses adsorventes que favorecem a adsorção de ambos bisfenóis.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – CONTAMINANTES EMERGENTES

Nas últimas décadas, o planeta vem sofrendo um intenso desenvolvimento, caracterizado por uma ampla diversidade de atividades antrópicas em diferentes setores da economia como a indústria; o transporte; a agricultura e a urbanização, trazendo como consequência a síntese e uso de uma gama de produtos químicos, dos quais, muitos têm sido classificados como contaminantes de preocupação emergente.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) define contaminantes de preocupação emergente os compostos que não possuem status regulatório, seus efeitos ao meio ambiente e à saúde humana caracterizam uma ameaça, além de não serem totalmente conhecidos e estarem presentes em baixas concentrações no meio ambiente, na ordem de microgramas (μg), nanogramas (ng) e até picogramas (pg) por litro (L).

Produtos de higiene pessoal, alquilfenóis, drogas ilícitas, pesticidas, compostos perfluorados, microplásticos e fármacos são exemplos de substâncias consideradas contaminantes de preocupação emergente gerados ou liberados de atividades antrópicas, os quais estão associados ao desenvolvimento tecnológico e ao crescimento populacional (EPA, 2022). Essas substâncias estão sendo detectadas no solo, nos corpos hídricos e no ar, podendo apresentar riscos ao ecossistema. Os contaminantes emergentes não estão inseridos em grande parte dos programas de monitoramento ambiental, logo, há uma lacuna nas legislações a nível mundial e, principalmente, no âmbito nacional.

Na Figura 3.1 são apresentadas as vias percorridas por alguns microcontaminantes, desde suas fontes geradoras até os ambientes aquáticos. São apresentados na Figura 3.1 microcontaminantes advindos de aterros sanitários; pesticidas; produtos farmacêuticos para animais; produtos farmacêuticos e de higiene pessoal; compostos industriais e vazamentos de esgotos. Estes percorrem diferentes caminhos, culminando em um único destino: corpos hídricos, tanto superficiais como subterrâneos.

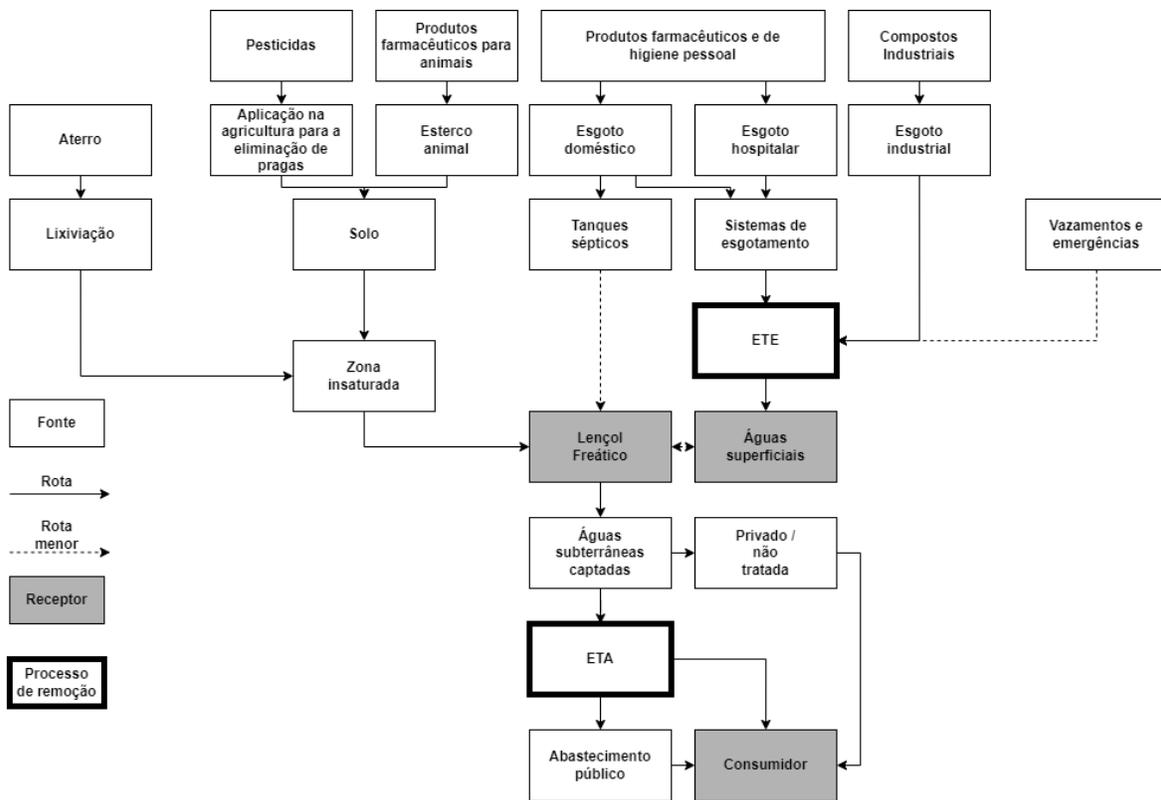


Figura 3.1 - Rotas percorridas por contaminantes emergentes.

Fonte: (Stuart *et al.*, 2012, modificado)

O controle e monitoramento de contaminantes emergentes em escala mundial é variável. Na Europa, o monitoramento de microcontaminantes emergentes encontra-se em grau mais avançado comparado ao Brasil, de forma que, quarenta e cinco substâncias já foram incluídas na lista de prioritárias para monitoramento (Diretiva 2013/39/EU). Recentemente, em 2020, a Diretiva 2020/2184/EU, relativa à qualidade da água para consumo humano, estabeleceu o monitoramento de bisfenol A.

No Brasil, não há legislação específica para o controle de contaminantes emergentes e os processos convencionais de tratamento de esgoto não são eficazes para a remoção desses contaminantes, o que pode impactar a biota aquática e a saúde humana, principalmente quando os ambientes aquáticos são utilizados como mananciais de abastecimento público (Montagner *et al.*, 2017).

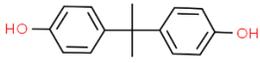
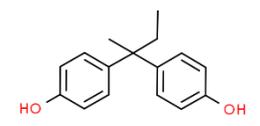
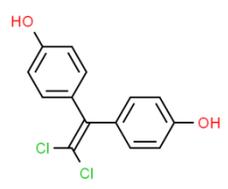
3.1.1 – Os Bisfenóis

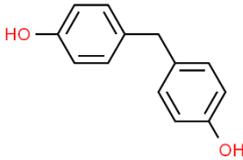
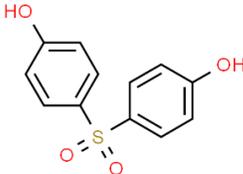
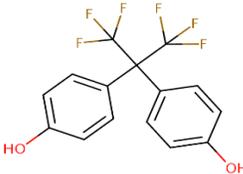
Os bisfenóis, que incluem Bisfenol A (BPA), Bisfenol B (BPB), Bisfenol C (BPC), Bisfenol S (BPS), Bisfenol F (BPF), Bisfenol AF (BPAF), entre outros, são compostos orgânicos fenólicos sintéticos muito utilizados como monômeros ou aditivos na produção de resinas epóxi e plásticos policarbonatos. Essas substâncias estão presentes em latas de alimentos e bebidas, tubulações de água, papel térmico, selantes dentários, utensílios de cozinha, brinquedos e equipamentos eletrônicos (Kim *et al.*, 2020).

Os bisfenóis são substâncias que apresentam cadeias carbônicas mistas, uma porção cíclica e outra alifática. O que diferencia os bisfenóis é a parte alifática de cada composto, ou seja, a porção aberta da cadeia carbônica. A porção alifática apresenta grupos funcionais que conferem as propriedades químicas e físicas intrínsecas a cada um deles. Na Tabela 3.1, são apresentadas as fórmulas químicas e as estruturas moleculares de alguns bisfenóis, incluindo aqueles que estão sendo objeto de preocupação sanitária e ambiental.

Tabela 3.1 - Tipos de bisfenóis e suas respectivas estruturas moleculares

Fonte: (PubChem, 2024)

Bisfenol	Fórmula Química	Estrutura Molecular
Bisfenol A (BPA)	$C_{15}H_{16}O_2$	
Bisfenol B (BPB)	$C_{16}H_{18}O_2$	
Bisfenol C (BPC)	$C_{14}H_{10}Cl_2O_2$	

Bisfenol	Fórmula Química	Estrutura Molecular
Bisfenol F (BPF)	$C_{13}H_{12}O_2$	
Bisfenol S (BPS)	$C_{12}H_{10}O_4S$	
Bisfenol AF (BPAF)	$C_{15}H_{10}F_6O_2$	

O uso dessas substâncias é justificado por suas propriedades físicas e químicas. O Bisfenol A (BPA), dentre os bisfenóis, é a substância mais conhecida e utilizada e serve como componente principal na fabricação de plásticos de policarbonato. O plástico resultante é transparente e robusto, sendo empregado na produção de diversos bens de consumo, peças para automóveis, CD, DVD e equipamentos esportivos (HBM4EU, 2024).

Outra aplicação significativa do BPA está na produção de resinas epóxi. Essas resinas são empregadas no revestimento de latas de alimentos e bebidas, visando prevenir a corrosão do metal e a transferência de metais para o conteúdo desses recipientes. Ademais, o BPA é utilizado para revestir tubulações de água e na fabricação de papéis térmicos utilizados em recibos de lojas, caixas eletrônicos, tíquetes de estacionamento, cartões de embarque de avião, entre outros. Por fim, o BPA também é empregado na composição de selantes dentários (HBM4EU, 2024). Os bisfenóis S e F também são utilizados na fabricação de produtos plásticos. Em face às restrições impostas ao uso de BPA, BPS e BPF estão sendo

utilizados como principais substitutos do BPA em produtos. O BPS está sendo empregado gradativamente na fabricação de papéis térmicos em substituição ao BPA.

Devido ao emprego de BPS como substituto ao BPA na fabricação de papéis térmicos, em 2015, foram detectados níveis de BPA e BPS em 190 papéis térmicos, coletados aleatoriamente em diferentes locais do Estado de São Paulo - Brasil, incluindo comprovantes de supermercados, restaurantes de comida geral e *fast-food*, postos de gasolina, tíquetes de ônibus e aviões e comprovante de operações realizadas em caixas eletrônicos de agências bancárias. BPA e BPS foram detectados em 98% das amostras analisadas, ou seja, 186 amostras apresentaram teores de BPA ou BPS. Das 186 amostras, 174 apresentaram apenas BPA e as 12 amostras restantes continham BPS, indicando que esse bisfenol pode ter sido usado para substituir o BPA. Em 4 dos recibos de papel térmico não foram detectados nenhum dos dois bisfenóis BPA nem BPS (Rocha *et al.*, 2015).

Essas substâncias desempenham um papel crucial na resistência de plásticos e de resinas epóxi. No entanto, possuem a capacidade de se dissolver facilmente em alimentos e bebidas (Liao e Kannan, 2013). Em consequência, a população fica exposta aos bisfenóis de maneira direta, através da ingestão oral e indireta, por meio da poluição ambiental e da cadeia alimentar. Devido ao elevado uso de produtos plásticos e à decomposição lenta desses produtos, os seres humanos mantêm níveis detectáveis de bisfenóis em seus fluidos corporais (Liao *et al.*, 2012).

As principais vias de contaminação por bisfenóis em seres humanos são a ingestão da água, de alimentos e inalação de ar contaminados. Esses compostos foram encontrados em amostras de urina, sangue, leite materno, alimentos de origem animal, carnes, tecidos de peixes, produtos lácteos, no ar e em plantas (Liao *et al.*, 2012; Liao e Kannan, 2014; Lu *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2017).

A Figura 3.2 apresenta as principais vias de contaminação por bisfenóis, assim como os principais efeitos causados à saúde humana.

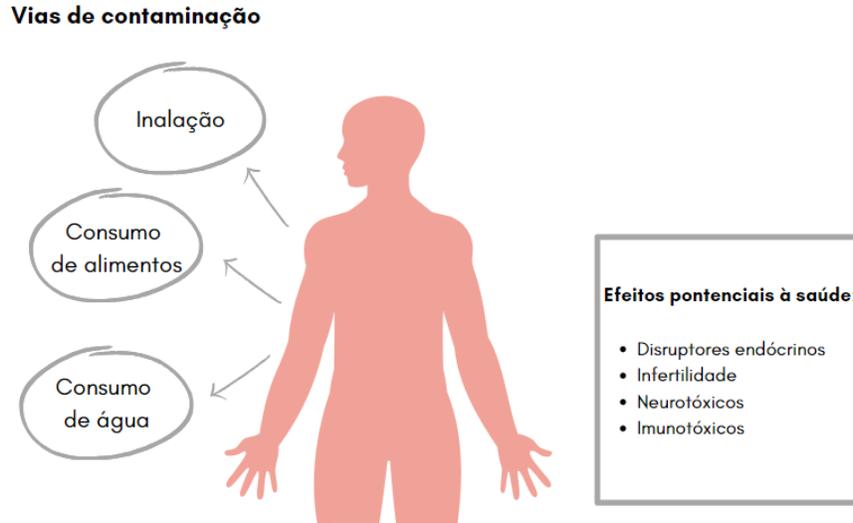


Figura 3.2 - Principais vias de contaminação por bisfenóis e principais efeitos à saúde.

Fonte: (Elaborado pela autora)

Os Bisfenóis BPS, BPA e BPF são considerados disruptores endócrinos. Disruptores endócrinos, de acordo com a definição da EPA, são agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo, os quais desempenham papéis cruciais na manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ ou comportamento (EPA, 1997). Com base na literatura, o BPS e o BPF podem interferir nos hormônios tanto quanto o BPA, possuindo efeitos desreguladores endócrinos (Rochester e Bolden, 2015).

De acordo com Zhang *et al.* (2019), os sistemas de tratamento de água convencionais não removem eficientemente bisfenóis. Zhang *et al.* (2019) investigaram, em vinte estações de tratamento de água na China, a ocorrência de dezesseis tipos de bisfenóis, que têm sido utilizados em diferentes aplicações industriais. Foram coletadas amostras no pré-tratamento e pós-tratamento. Os teores de BPA, BPS, bisfenol AF (BPAF), bisfenol B (BPB), bisfenol E (BPE) e bisfenol F (BPF) na água bruta variaram de níveis menores que o limite de detecção (n.d.) a níveis detectáveis: BPA (n.d.– 34,9 ng/L), BPS (n.d. – 5,2 ng/L), BPAF (n.d. – 10,8 ng/L), BPB (n.d. –14,3 ng/L), BPE (n.d. – 6,2 ng/L) e BPF (n.d. – 12,6 ng/L). Na água tratada, BPA, BPS, BPAF, BPB, BPE e BPF foram detectados nas seguintes faixas

de concentração: BPA (n.d. – 6,5 ng/L), BPS (n.d. – 1,6 ng/L), BPAF (n.d. – 4,7 ng/L), BPB (n.d. – 3,2 ng/L), BPE (n.d. – 0,6 ng/L) e BPF (n.d. – 0,9 ng/L).

Durcik *et al.* (2023) realizaram coletas em matrizes de águas superficiais, água subterrânea e em estação de tratamento de esgoto na Eslovênia, para analisar seis tipos de bisfenóis: BPA, BPS, BPF, BPAF, BPE e BPC. A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos em cada matriz. No estudo, o BPS é o bisfenol com maior teor em águas superficiais e BPA apresentou maior teor em águas subterrâneas.

Tabela 3.2 - Níveis de bisfenóis em corpos aquáticos e em estação de tratamento de esgoto na Eslovênia

Fonte: (Durcik *et al.*, 2023)

Bisfenóis	A (ng/L)	B (ng/L)	C (ng/L)	D (ng/L)	E (ng/L)
BPA	<LOD	17	6551	1235	183
BPS	2,3	548	2,2	1723	53
BPF	0,5	7,8	7,1	220	<LOD
BPAF	<LOD	<LOD	1,4	<LOD	<LOD
BPE	<LOD	<LOD	64	124	<LOD
BPS	<LOD	<LOD	17	<LOD	<LOD

A: água superficial (Rio Drava); B: água superficial (Rio Sava); C: água subterrânea; D: afluyente da estação de tratamento de esgoto; E: efluente da estação de tratamento de esgoto; LOD: limite de detecção.

Observa-se a ocorrência de bisfenóis em diferentes matrizes aquosas como águas superficiais, águas subterrâneas e esgotos em diferentes localidades do mundo (Zhang *et al.*, 2019; Durcik *et al.*, 2023). A seguir, relata-se a presença desses compostos no Brasil.

3.1.2 – Ocorrências de Bisfenóis no Brasil

No Brasil, há uma lacuna em relação aos dados disponíveis sobre a exposição dos seres humanos aos bisfenóis presentes na água potável. A maioria dos estudos buscam a detecção de bisfenol A em diferentes matrizes aquosas, mas há registros da ocorrência de bisfenol S em matrizes aquosas brasileiras, assim como na urina de pessoas residentes na região

amazônica brasileira (Silva, 2020a; Silva, 2020b; González *et al.*, 2024). Esses registros são descritos a seguir.

Silva (2020a) analisou a eficiência de uma ETE municipal de grande porte do estado do Rio de Janeiro na remoção de BPA e BPS. Essa ETE recebe esgoto municipal, esgoto industrial e lixiviado do aterro Brasil. O autor detectou BPA e BPS, respectivamente, em concentrações de 57,0 – 180,8 µg/L e 1,7 - 11,2 µg/L no afluente à ETE. No efluente final, foram detectadas concentrações de 0,05 – 0,20 µg/L de BPA e 0,07 – 0,36 µg/L de BPS.

Silva (2020b) investigou a presença de BPA, BPS, BPF e BPAF em cinco amostras de matrizes aquosas reais e complexas: esgoto bruto municipal (EBM); esgoto tratado de uma estação de tratamento de esgoto municipal composta por tratamento preliminar, primário e secundário (ETM); esgoto bruto (EBC) e esgoto tratado (ETC) de uma unidade de tratamento de esgoto doméstico na zona oeste do Rio de Janeiro; e água superficial da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro (ABG). Na Tabela 3.3 são apresentadas as concentrações desses bisfenóis nas matrizes investigadas.

Tabela 3.3 - Níveis de bisfenóis na Baía de Guanabara, RJ e em afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto do Rio de Janeiro

Fonte: (Silva, 2020b)

Composto	Matriz	Concentração (µg/L)
BPA	EBM	150 ± 1,69
	ETM	0,103 ± 0,003
	ABG	0,054 ± 0,002
	EBC	0,173 ± 0,013
	ETC	0,342 ± 0,025
BPS	EBM	18,2 ± 0,113
	ETM	0,024 ± 0,008
	ABG	<LOQ
	EBC	0,382 ± 0,005
	ETC	0,329 ± 0,017
BPF	EBM	0,091 ± 0,005

Composto	Matriz	Concentração (µg/L)
BPAF	ETM	<LOQ
	ABG	0,048 ± 0,007
	EBC	<LOQ
	ETC	<LOQ
	EBM	0,005 ± 0,001
	ETM	0,016 ± 0,003
	ABG	0,027 ± 0,014
	EBC	0,017 ± 0,005
	ETC	0,009 ± 0,002

<LOQ: detectado, mas não quantificado.

González *et al.* (2024) analisaram 288 amostras de urina de pessoas residentes em comunidades ribeirinhas ao longo dos rios Tapajós e Amazonas, na região amazônica brasileira. No estudo, foi investigada a presença de sete tipos de bisfenóis, além de outros microcontaminantes orgânicos. Entre os bisfenóis analisados estão: bisfenol A (BPA); bisfenol S (BPS); bisfenol F (BPF); bisfenol P (BPP); bisfenol Z (BPZ); bisfenol AP (BPAP) e bisfenol AF (BPAF). Na Tabela 3.4, são apresentadas as faixas de concentrações detectadas para cada bisfenol, assim como o percentual de amostras em que foram detectados.

Tabela 3.4 - Níveis de bisfenóis em amostras de urina de pessoas residentes na região amazônica brasileira

Fonte: (González *et al.*, 2024)

Composto	Frequência de detecção (%)	Concentração (µg/L)
BPA	89,9	<0,16 – 96,6
BPS	86,1	<0,33 – 82,2
BPF	74,0	<0,16 – 81,0
BPP	9,0	<0,16 – 54,2
BPZ	49,3	<0,16 – 81,0
BPAP	74,7	<0,16 – 43,5
BPAF	8,3	<0,16 – 42,9

Dentre os bisfenóis analisados o BPA e o BPS foram os que apresentaram maior frequência de detecção, 89,9% e 86,1% das amostras, respectivamente.

No Brasil, muitos estudos já detectaram BPA em diferentes matrizes, a Tabela 3.5 reúne trabalhos que identificaram esse composto em território brasileiro. É importante ressaltar as diferentes localidades de estudo e entender que a ocorrência de compostos bisfenólicos é de carácter nacional. Na atual legislação europeia, *Drinking Water Directive 2020/2184 (2020)*, exige-se que a água destinada ao consumo humano possua um máximo de 2,5 µg/L de BPA para que riscos potenciais não sejam gerados. Como no Brasil ainda não há legislações que limitam a quantidade de compostos bisfenólicos na água, as legislações internacionais podem ser utilizadas nas análises desses níveis.

Tabela 3.5 - Níveis de BPA em corpos aquáticos e em estação de tratamento de água e esgoto do território brasileiro

Fonte: (Elaborado pela autora)

Concentração (µg/L)	Localidade	Referência
1 – 5	Rio Piracicaba – Americana, SP	Beraldo (2012)
1 – 11,095	Ribeirão Quilombo – Americana, SP	Beraldo (2012)
1 – 295,255	ETE de empresa produtora de aditivos para a indústria de plásticos - Americana, SP	Beraldo (2012)
0,0643 – 0,1204	Córrego São Domingos – Santa Maria Madalena, RJ	Gonçalves (2012)
nd – 0,0306	Ribeirão Santíssimo – Santa Maria Madalena, RJ	Gonçalves (2012)
0,055	ETE São Domingos – Santa Maria Madalena, RJ	Gonçalves (2012)
0,0523	ETE Santíssimo – Santa Maria Madalena, RJ	Gonçalves (2012)
0,0222 – 0,3657	Rio Paquequer e seus afluentes – Teresópolis, RJ	Gonçalves (2012)
0,0103 – 0,3026	Rio Paraíba do Sul e seus afluentes – RJ	Gonçalves (2012)

Concentração (µg/L)	Localidade	Referência
<0,0097 – 0,0360	Rio Guandu e seus afluentes – RJ	Gonçalves (2012)
0,147 – 31,708	Rios Iguaçu-Sarapuí – RJ	Gonçalves (2012)
<0,7 – 81,05 ng/g	Peixes e frutos do mar – Baía de Todos os Santos, BA	Fahning (2016)
<0,019 – 3,444	Rio Guandu – Queimados, RJ e Seropédica, RJ	Fernandes (2018)
<0,019 – 2,533	Rio Piraí – Rio Claro, RJ	Fernandes (2018)
<0,019 – 1,582	Rio Paraíba do Sul – Barra do Piraí, RJ	Fernandes (2018)
<0,019 – 1,355	ETA Guandu – Nova Iguaçu, RJ	Fernandes (2018)
3,76 – 45,67	Lago Guaíba – Porto Alegre, RS	Kieling <i>et al.</i> (2019)
23,51 – 54,54	Água tratada (Lago Guaíba) – Porto Alegre, RS	Kieling <i>et al.</i> (2019)
<0,005 – 0,0164 ± 0,0006	Rio Dourados (água de nascente) – Dourados, MS	Lima (2023)

nd: não detectado

Estudos já relataram a presença de BPA no Lago Paranoá, principal corpo hídrico do Distrito Federal (Santana, 2013; Costa, 2014; Silva, 2015; Moura, 2022). As coletas amostrais, em parte dos estudos, foram realizadas no Lago Paranoá e nas estações de tratamento de esgoto: ETE Brasília Sul e ETE Brasília Norte. Na Tabela 3.6 estão relatadas as concentrações detectadas de bisfenol A no Lago Paranoá e nas ETES Brasília Sul e Norte.

Tabela 3.6 - Níveis de BPA no Lago Paranoá, DF, e nas estações de tratamento de esgoto Brasília Sul e Norte

Fonte: (Elaborado pela autora)

Concentração (µg/L)	Localidade	Referência
0,0024 – 0,027	Lago Paranoá – DF	Santana (2013)
0,047 – 0,303	Lago Paranoá – DF	Costa (2014)
<0,197 – 0,645	Lago Paranoá – DF	Silva (2015)

Concentração (µg/L)	Localidade	Referência
< 0,394 – 1,231	ETE Brasília Sul e ETE Brasília Norte	Silva (2015)
0,002 – 0,022 ± 0,003	Lago Paranoá – DF	Moura (2022)

Sampaio (2018) investigou a ocorrência de BPA e de outros 34 microcontaminantes emergentes em amostras de água tratada para consumo humano do Distrito Federal. As amostras foram coletadas em Brazlândia; Jardim Botânico; Sobradinho; São Sebastião; Ceilândia; Brasília (Asa Norte) e na Estação de Tratamento de Água Lago Norte, exceto pelas amostras da Estação de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte, os locais de coleta foram designados em áreas de fácil acesso, especificamente em torneiras públicas situadas em edifícios públicos. BPA foi detectado em todas as amostras, as concentrações determinadas variaram entre 1,32 e 6,19 ng/L, sendo que a concentração mais elevada foi identificada na amostra proveniente da ETA Lago Norte.

Moura (2022), além de analisar amostras coletadas no Lago Paranoá – DF, também analisou 343 amostras de urina de crianças em Ceilândia – DF, região administrativa do Distrito Federal. O BPA foi detectado em 89,5% das amostras, e sua concentração variou entre 0,11 e 123 µg/L. Sendo que a maior parte das amostras de urina apresentaram concentração abaixo de 10 µg/L. Desta forma, observa-se a contaminação por BPA em crianças dessa localidade a partir de alimentos ou água contaminados.

Os estudos citados comprovam a ocorrência de substâncias bisfenólicas em diferentes matrizes aquosas brasileiras, incluindo águas superficiais e subterrâneas, águas tratadas, afluentes e efluentes de ETEs, assim como em fluidos excretados por humanos. Desta forma, atenção deve ser dada às diversas aplicações de bisfenóis no Brasil.

3.1.3 – Legislação aplicada a Bisfenóis

A classificação como substância disruptiva endócrina assim como os resultados dos estudos toxicológicos contribuiram para a mudança da legislação de diversos países em relação ao bisfenol A. Contudo, ainda nenhuma legislação incorporou limites de bisfenóis totais. A maioria das legislações definem os níveis aceitáveis de BPA em alimentos, no entanto, o

cenário está mudando, a preocupação com a qualidade da água para consumo humano é cada vez maior.

Os limites permitidos de bisfenóis na água para consumo humano podem variar significativamente entre diferentes legislações pelo mundo. Esses limites são frequentemente estabelecidos com base em avaliações de risco à saúde humana.

A seguir são apresentados alguns exemplos de limites de BPA em água para consumo humano em algumas legislações.

Na União Europeia (UE), a Comissão Europeia estabeleceu um limite para BPA em água potável de 2,5 µg/L de acordo com a Diretiva da União Europeia 2020/2184 sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) não estabeleceu um padrão específico para BPA na água potável. No entanto, alguns estados individuais possuem regulamentações específicas. Por exemplo, o departamento de saúde de Minnesota indica um valor adequado de 20 µg/L de BPA (Minnesota Department of Health, 2014).

No Canadá, o governo canadense, por meio das Diretrizes Federais de Qualidade Ambiental (FEQGs), recomenda um limite 3,5 µg/L de BPA em água para consumo humano (Federal Environmental Quality Guidelines, 2018).

É importante observar que esses limites podem ser revisados e atualizados à medida que estudos relativos à toxicidade de bisfenóis à saúde humana são publicados.

No Brasil, ainda não há legislações que restrinjam a concentração ou nível de nenhum bisfenol em água para consumo humano. Todavia, a RDC nº 41/2011 da ANVISA proíbe a importação e fabricação de mamadeiras que contenham BPA.

A Sociedade de Endocrinologia (*Endocrine Society*) alerta para a preocupação com o fato de as propostas legislativas que visam o BPA não abrangerem também seus possíveis substitutos, como o BPS e o BPF, que podem ter efeitos similares ao BPA na saúde endócrina (Endocrine Society, 2023).

3.1.4 –Efeitos toxicológicos do Bisfenol S e do Bisfenol A

O bisfenol S (BPS) foi sintetizado em 1869 com a finalidade de uso como corante. No entanto, após as restrições aplicadas ao BPA, esse composto tem sido utilizado como o principal substituto ao BPA na produção de diferentes materiais de valor agregado e comercial. Devido à crescente substituição de BPA por BPS em produtos, estima-se que a produção global de BPS, que em 2022 foi de 52 mil toneladas, seja de 81,21 mil toneladas em 2032 (Research and Markets, 2023).

Os bisfenóis A e S são moléculas orgânicas sintéticas. A molécula de BPS é composta por dois grupos fenólicos ligados ao átomo central de enxofre de um grupo sulfônico, enquanto a molécula de BPA é composta por dois grupos fenólicos ligados ao átomo central de carbono que se liga a dois grupos metil. Na Figura 3.3, está representada a estrutura molecular do BPS e do BPA e suas propriedades físico-químicas estão dispostas na Tabela 3.7.

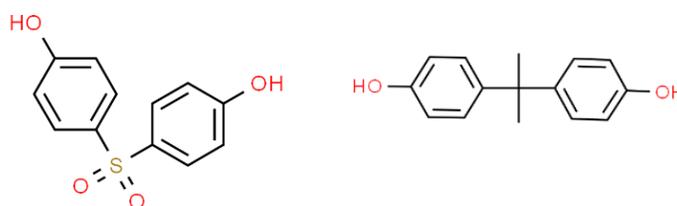


Figura 3.3 - Estrutura molecular do BPS e do BPA.

Fonte: (PubChem, 2024)

Tabela 3.7 - Propriedades físicas e químicas do BPS e do BPA

Fonte: (Australian Government Department of Health, 2022; PubChem, 2024; Zhang *et al.*, 2020; Nghiem *et al.*, 2008)

Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Diâmetro Molecular (nm)	Log K _{ow}	pKa	Solubilidade em água (mg/L)
BPS	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	250,27	245-248	315	0,625	1,2	8	715

Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Diâmetro Molecular (nm)	Log K_{ow}	pKa	Solubilidade em água (mg/L)
BPA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29	160	220	1,068	3,32	9,6	300

Em comparação ao BPA, o BPS exibe maior estabilidade em temperaturas elevadas e uma resistência maior à luz solar. Isso sugere a possibilidade de uma degradação ambiental reduzida em comparação ao BPA. Os plásticos rotulados como "livres de BPA" frequentemente incorporam o BPS em sua formulação (EPA, 2015).

O Bisfenol S (BPS) tem sido associado a vários efeitos adversos tanto em seres humanos quanto na biota aquática, representando uma ameaça para a saúde humana e os ecossistemas (Wei *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2019; Gu *et al.*, 2019). De acordo com a Agência Europeia de Substâncias Químicas (ECHA), o BPS pode prejudicar a fertilidade e o feto.

Em amostras de leite maternos humanos e de cordão umbilical, foram identificadas concentrações de BPS entre <0,03 a 0,07 ng/mL e <0,03 a 0,12 ng/mL, respectivamente, indicando um risco significativo de exposição do BPS para bebês através da placenta materna (Liu *et al.*, 2017).

A toxicidade de BPA foi muito estudada nos últimos anos. Como um disruptor endócrino, o BPA pode interferir no funcionamento do sistema hormonal humano. Estudos têm demonstrado que a exposição ao BPA está associada a uma variedade de efeitos adversos à saúde, incluindo distúrbios metabólicos, disfunção reprodutiva, danos ao sistema nervoso, efeitos carcinogênicos e impactos no desenvolvimento fetal (Ma *et al.*, 2019). Mas relata-se pouco a toxicidade causada pelo BPS, principal substituto ao BPA. A seguir, são apresentados estudos que associam efeitos adversos a organismos ao serem expostos ao BPS.

Conforme observado por Wei *et al.* (2018), o BPS causou disfunção endócrina transgeracional na tireoide da descendência do peixe-zebra, resultando em efeitos adversos em seu desenvolvimento inicial, foram testadas doses de 1, 10 e 100 µg/L de BPS. O BPS também foi associado ao potencial de indução de câncer de mama em seres humanos, de

acordo com Huang *et al.* (2019), no estudo foram testadas doses de 2,50; 25,03 e 250,28 µg/L de BPS.

Gu *et al.* (2019), a partir de estudos em larvas de peixe-zebra, identificaram vários efeitos como comportamento motor anormal e alterações parciais da estrutura da retina, foram testadas doses de 0,3 e 3 mg/L de BPS. Além disso, foi observada destruição da tireoide em embriões de peixe-zebra e indução de estresse inflamatório no fígado de peixes (Lu *et al.*, 2018; Qiu *et al.*, 2019). Os efeitos tóxicos do BPS em outros diferentes organismos estão resumidos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Efeitos tóxicos causados por BPS a diferentes organismos

Fonte: (Adaptado de Fang *et al.*, 2020)

Organismo modelo	Efeitos tóxicos	Referências
Macrófagos de peixes	Imunotóxico	Qiu <i>et al.</i> (2018)
Peixe-zebra macho	Dano à homeostase glicêmica	Zhao <i>et al.</i> (2018a)
Ratos	Doenças renais	Zhao <i>et al.</i> (2018b)
Rato	Dano hepático	Zhang <i>et al.</i> (2018)
Larvas transparentes de peixe-zebra (danio rerio)	Desregulação do metabolismo lipídico	Wang <i>et al.</i> (2018)
Embriões de peixe-zebra	Lesão do sistema visual	Liu <i>et al.</i> (2018)
Peixe-zebra macho	Desregulação na expressão de microRNAs	Lee et al. (2018)
Mosca arlequin (Chironomus riparius)	Dano a genes relacionados ao sistema endócrino	Herrero <i>et al.</i> (2018)
Rato fêmea	Alterações endócrinas	Ahsan <i>et al.</i> (2018)
Embriões de galinha	Dano ao DNA	Crump <i>et al.</i> (2016)
Espermatozoides de rato	Dano ao DNA	Ullah <i>et al.</i> (2017)
Testículos de rato	Estresse oxidativo	Ullah <i>et al.</i> (2016)
Hepatócitos de camundongo e células renais	Estresse oxidativo	Zhang <i>et al.</i> (2016)

Organismo modelo	Efeitos tóxicos	Referências
Rato fêmea	Alteração da glândula mamária durante a lactação	LaPlante <i>et al.</i> (2017)

Observa-se, com respaldo nos estudos toxicológicos, que o BPS apresenta efeitos tóxicos aos ecossistemas e à saúde humana. Desta forma, torna-se necessário a regulação desse microcontaminante, em relação aos níveis adequados na água para consumo humano, assim como tratamentos que possibilitem sua remoção nos sistemas de tratamento de água para consumo humano.

Normalmente, os processos de tratamento convencionais de água não são efetivos para a remoção de bisfenóis (Fernandes, 2018; Zhang *et al.*, 2019; Kieling *et al.*, 2019). Desta forma, a complementação do tratamento convencional com tecnologias avançadas se faz necessária.

Várias tecnologias de tratamento avançadas vêm sendo avaliadas, visando eliminar os riscos associados à presença de bisfenóis em matrizes aquosas. Dentre essas tecnologias incluem-se adsorção, processos oxidativos avançados e processos de separação por membranas (Zhang *et al.*, 2020b; Aziz *et al.*, 2022; Cordeiro-Junior *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022b).

Os processos oxidativos avançados mostraram-se eficientes na remoção de BPS, no entanto, há uma preocupação quanto aos subprodutos gerados nesses processos. De acordo com Wang *et al.* (2021), Shao *et al.* (2022) e Liu *et al.* (2022) a adsorção em carvão ativado é uma técnica eficiente e viável para a remoção de bisfenóis em meio aquoso. Visto que, pode possibilitar a redução da disponibilidade de bisfenóis no ambiente sem a geração de subprodutos. Ademais, a escolha da técnica mais adequada pode depender das características específicas da água a ser tratada, da concentração de bisfenóis e das restrições operacionais e econômicas.

Isso posto, dada a preocupação sanitária com os efeitos adversos produzidos por essa substância e a dificuldade em removê-la nos tratamentos convencionais, está posto o desafio no campo de tratamento de água voltado para a busca por tecnologias que sejam viáveis e efetivas para a remoção de bisfenóis.

3.2 – FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

A adsorção, quando bem aplicada, é um dos processos de separação mais eficientes no que tange ao tratamento de água. Esse processo é utilizado em estações de tratamento de água e águas residuárias com o objetivo de minimizar ou tornar nula as concentrações de compostos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana.

A adsorção é um processo físico-químico de interação superficial entre o adsorvente e o adsorvato, uma operação de transferência de massa, em que o adsorvente é o sólido que irá reter a substância de interesse presente no meio líquido ou gasoso denominadas adsorvato.

Há três diferentes mecanismos atuantes nos processos de separação por adsorção: os mecanismos cinéticos; o mecanismo estérico e os mecanismos de equilíbrio. Os mecanismos cinéticos fundamentam-se nas diferentes difusividades dos compostos aderidos aos poros do adsorvente. O mecanismo estérico possibilita a adsorção seletiva das espécies que serão aderidas, a partir das dimensões características dos poros do material adsorvente. Os mecanismos de equilíbrio estão associados à capacidade do material adsorvente em reter diferentes espécies, que poderão, também, ser adsorvidas aos demais compostos (Do, 1998).

A adsorção é classificada em adsorção física e adsorção química. A adsorção física, também conhecida como fisissorção, é a interação superficial entre o adsorvato e o adsorvente e envolve uma ligação, relacionada às forças de van der Waals, que é relativamente fraca comparada com outras forças de interação. A fisissorção é um processo não localizado, podendo ocorrer em toda a superfície adsorvente. A adsorção química, também conhecida como quimissorção, é a interação superficial entre o adsorvato e o adsorvente e envolve o compartilhamento ou troca de elétrons, o que gera uma ligação química com interações mais fortes que as interações de van der Waals aplicadas à fisissorção. É um processo seletivo, portanto, não são todas as superfícies sólidas que possuem sítios ativos para permitir a adsorção do composto (Chowdhury *et al.*, 2013). É válido ressaltar que esses processos são distintos, mas não são excludentes, desta forma, podem acontecer simultaneamente.

O processo de adsorção possui influência direta de muitos parâmetros, entre os principais estão os seguintes: ponto de carga zero (pH_{PZC}); área superficial; temperatura; pH; propriedades do adsorvente e propriedades do adsorvato;

A partir do ponto de carga zero é possível definir a tendência que a superfície de um material adsorvente tem de se tornar positiva ou negativa em função do pH do meio. O pH_{PZC} é o valor de pH em que a carga do adsorvente é nula, desta forma, para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} a carga superficial torna-se positiva, o que contribui para a adsorção de espécies aniônicas, para valores acima, torna-se negativa, o que contribui para a adsorção de moléculas catiônicas (Di Bernardo *et al.*, 2017). É importante a definição do pH_{PZC} para que não haja prejuízos ao processo de adsorção, caso as cargas do adsorvato e do material adsorvente sejam iguais, haverá repulsão eletrostática.

A área superficial de um material adsorvente influencia a quantidade de sítios ativos disponíveis para interações com as espécies, afetando diretamente a capacidade de adsorção. Além disso, uma área superficial elevada pode permitir uma maior exposição dos sítios ativos, promovendo uma interação mais eficiente entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). A temperatura é um fator crucial, pois pode influenciar a energia cinética das espécies que poderão ser adsorvidas, o que pode afetar a taxa de adsorção e a estabilidade das interações adsorvato-adsorvente. O pH, por sua vez, pode alterar a carga superficial do adsorvente e do adsorvato, afetando a afinidade entre eles e, conseqüentemente, a eficiência do processo de adsorção. Portanto, o controle cuidadoso da área superficial, da temperatura e do pH é essencial para otimizar os processos de adsorção em uma variedade de aplicações, incluindo o tratamento de água (Di Bernardo *et al.*, 2017).

3.2.1 – Carvão Ativado

Carvões ativados, sejam eles granulares ou em pó, são os principais materiais adsorventes utilizados nos processos de adsorção no campo de tratamento de água para consumo humano. Podem ser produzidos a partir de uma larga variedade de materiais carbonáceos. Os materiais mais comuns e utilizados para o tratamento de água para consumo humano são carvão betuminoso, carvão de linhito, cascas de coco e madeira (Chowdhury *et al.*, 2013).

A matéria-prima a ser utilizada na síntese de carvão ativado possui relação direta com as características físicas do adsorvente (Chowdhury *et al.*, 2013). A eficiência de remoção de poluentes por carvão ativado depende das seguintes propriedades: área superficial, distribuição de tamanho de poros, grupos funcionais presentes na superfície e da natureza do material precursor.

O carvão ativado é uma estrutura porosa. A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica os poros em macroporos ($>500 \text{ \AA} / 50 \text{ nm}$), mesoporos ($20\text{-}500 \text{ \AA} / 2\text{-}50 \text{ nm}$), microporos secundários ($8\text{-}20 \text{ \AA} / 8\text{-}20 \text{ nm}$) e microporos primários ($<8 \text{ \AA} / 0,8 \text{ nm}$). Entender a relação entre o diâmetro da molécula que se pretende remover e o tamanho de poro ideal é de extrema importância antes da definição do adsorvente que será utilizado (Crittendem *et al.*, 2012). Os volumes dos mesoporos e dos macroporos são fatores importantes para que haja o deslocamento interno da molécula em direção a área superficial dos microporos (Do, 1998). A Figura 3.4 apresenta um exemplo da estrutura porosa de um carvão, indicando seus poros.

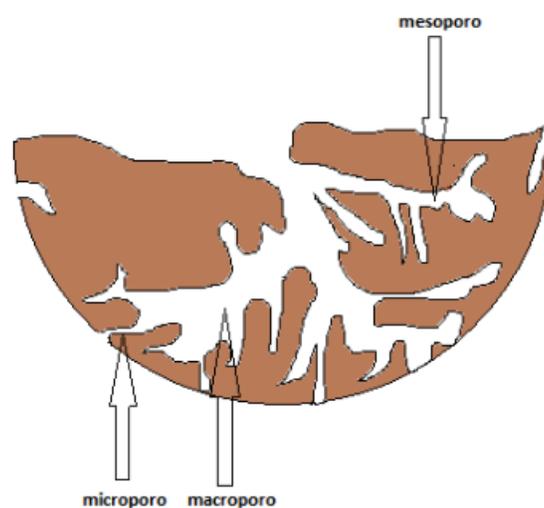


Figura 3.4 - Exemplo da estrutura porosa de um carvão ativado.

Fonte: (Elaborado pela autora)

As características químicas do carvão ativado estão associadas aos heteroátomos ligados à sua estrutura. O oxigênio é o principal heteroátomo que se liga a estrutura de carbono, estando presente, principalmente, em grupos funcionais como carboxila, carbonila, hidroxila e enóis.

Grupos esses que influenciarão a reatividade e as propriedades adsorptivas do material (Guilarduci *et al.*, 2006).

Os grupos funcionais carboxílicos, fenóis, cetonas, lactonas e álcoois intensificam o caráter hidrofílico do carvão, o que diminui o pH. Grupos éteres, pironas, cromenos e cetonas podem contribuir para as propriedades básicas superficiais (Moreno-Castilla *et al.*, 2000).

Na Figura 3.5 são apresentados exemplos de grupos funcionais presentes nas superfícies de carvões ativados.

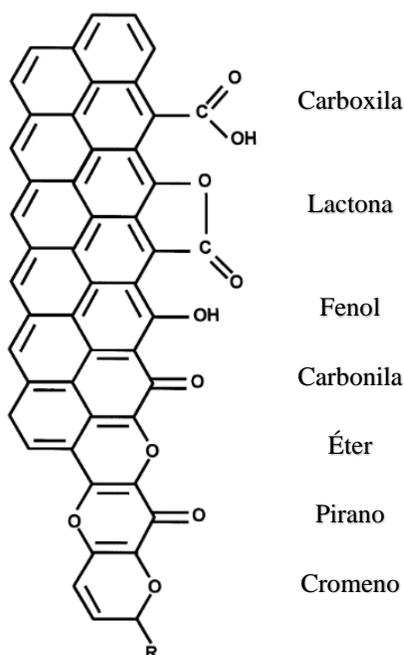


Figura 3.5 - Exemplos de grupos funcionais presentes em superfícies de carvões ativados.

Fonte: (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabino, 1998, modificado)

3.2.1.1 – Processo de Produção de Carvão Ativado

A produção de carvão ativado, geralmente, segue duas etapas de processo: a carbonização e a ativação do material sólido utilizado (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). O processo de carbonização é comumente realizado pela pirólise da matéria-prima, que pode ser entendida como um processo térmico realizado em um ambiente inerte sob altas temperaturas (500 - 800°C) e ausência de oxigênio, ocorrendo a liberação da matéria orgânica volátil.

Os poros formados durante a carbonização são muito pequenos e normalmente estão bloqueados por outras partículas, desta forma, é necessário a aplicação de um processo secundário a fim de melhorar as características do material adsorvente (Chowdhury *et al.*, 2013). A ativação é feita para que os poros sejam desobstruídos, o que aumenta a área superficial disponível, promovendo a expansão do diâmetro dos poros gerados durante a carbonização, modificando a porosidade (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

O processo de ativação pode ser feito fisicamente ou quimicamente, na ativação física o carvão é submetido a temperaturas que variam entre 850°C e 1000°C na presença de um agente oxidante, como por exemplo CO₂ (Chowdhury *et al.*, 2013). Na ativação química o carvão é submetido a temperaturas que variam entre 400°C e 700°C em um ambiente inerte na presença de um agente químico, normalmente ácidos e bases, ácidos como ácido fosfórico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico, e bases como hidróxidos de sódio e potássio são utilizados no processo de ativação (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

3.2.1.2 – Carvão Ativado em Pó (CAP) e Carvão Ativado Granular (GAC)

Como citado anteriormente, o carvão ativado é encontrado em forma granular (CAG) ou em pó (CAP). O CAG é comumente utilizado em colunas de adsorção em leito fixo e filtros adsorvedores. À medida em que a corrente de fluido percorre a área de transferência de massa, o adsorvato vai sendo retido na superfície do adsorvente.

O CAP é adicionado ao meio e submetido à agitação por um determinado período, em seguida é removido. Essa etapa é essencial para promover a adsorção das moléculas na superfície do CAP, permitindo a remoção do adsorvato do meio (Brady, 2005).

O CAP, normalmente, é utilizado em ETAs para o controle de ocorrências sazonais de contaminantes, como por exemplo situações em que o odor ou sabor da água são moderados. Por outro lado, o CAG é indicado para o controle de cargas poluentes contínuas. Para a escolha adequada dos carvões, é necessário alinhar os objetivos requeridos às características intrínsecas a esses adsorventes (Brady, 2005).

Na Tabela 3.9 estão representadas características físicas típicas de carvões ativados em pó (CAP) e granular (CAG).

Tabela 3.9 – Características físicas de carvões ativados em pó (PAC) e granular (CAG).

Fonte: (Chowdhury *et al.*, 2013, modificado)

Porosidade	Área Superficial (m ² /g)	Densidade da partícula (kg/m ³)	Densidade aparente (kg/m ³)		Diâmetro médio da partícula (mm)	
			CAG	CAP	CAG	CAP
			0,5-0,8	500-1200	600-850	300-650

3.2.2 – Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção pode ser entendida como a velocidade em que o adsorvato é retido no material adsorvente e envolve a transferência de massa do adsorvato do meio aquoso para os interstícios do sólido.

A cinética de adsorção é gerida por diferentes mecanismos: transferência de massa externa; difusão no poro e difusão de superfície. A transferência de massa externa (difusão através do filme líquido) ocorre quando há o transporte do adsorvato presente no meio aquoso para a superfície externa do sólido adsorvente, a camada de fluido auxiliará a retenção do adsorvato. A difusão no poro (difusão intra-poro) ocorre quando o adsorvato é transportado para o interior dos poros. A difusão de superfície (adsorção dentro do poro) ocorre quando o adsorvato é aderido à superfície dos poros, o que resulta na adsorção (Cooney, 1999). Os três mecanismos envolvidos na adsorção do adsorvato estão representados na Figura 3.6.

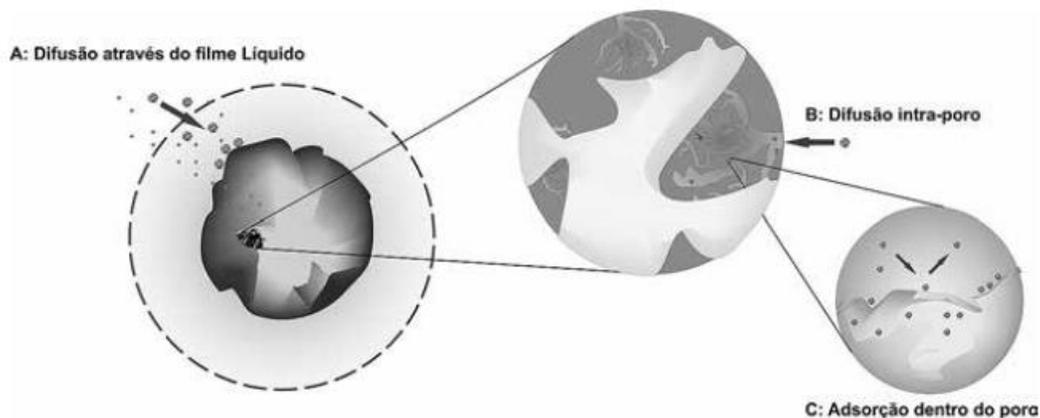


Figura 3.6 - Mecanismos da cinética de adsorção.

Fonte: (Nascimento *et al.*, 2014)

A etapa em que ocorre a difusão através do filme líquido pode ter influência das condições de mistura e da concentração de adsorvato no meio, concentrações elevadas do composto que se quer remover podem aumentar a velocidade do processo de difusão na superfície do sólido. A etapa de difusão intra-poro, em grande parte dos processos, é considerada a etapa limitante. Principalmente quando o adsorvente é microporoso, há uma diminuição na taxa de adsorção resultante do aumento da resistência à difusão no poro (Do, 1998; Cremasco, 2012).

Grande parte das pesquisas voltadas para processos de adsorção concentram-se em estudos cinéticos, de obtenção de isotermas e estudos termodinâmicos. A cinética irá descrever a taxa de adsorção do adsorvato em condições de não-equilíbrio, sendo os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, comumente utilizados para descrever a cinética de adsorção (Lin e Wang, 2009).

Modelos cinéticos lineares são aplicados para um melhor entendimento a respeito do mecanismo que governará o processo de adsorção. Sendo a transferência de massa, a reação química e o controle da difusão exemplos desses mecanismos (Rocha *et al.*, 2012). Os modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e de pseudossegunda ordem (PSO) são empregados com maior frequência. No entanto, é possível que a etapa limitante do processo de adsorção não seja identificada adequadamente utilizando os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, desta forma, outros modelos podem ser empregados, como o modelo

de difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd. (Rocha *et al.*, 2012).

A equação de pseudoprimeira ordem proposta por Lagergren (1898) para a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico está expressa em sua forma não linear na equação 6 e linear nas equações 7 e 8.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$\text{Log}(q_e - q_t) = -\frac{k_1}{2,303} t + \text{log}(q_e) \quad (7)$$

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln(q_e) \quad (8)$$

Em que, q_e é a quantidade adsorvida de adsorvato pela massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_t é a quantidade adsorvida de adsorvato pela massa de adsorvente em um tempo qualquer (mg/g); t é o tempo (min); k_1 é a constante de velocidade da equação de PFO (min^{-1}).

A equação de pseudossegunda ordem proposta por Blanchard (1984) para a remoção de metais pesados em água está expressa em sua forma linear na equação 9 e não linear na equação 10.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (9)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

Em que, q_e é a quantidade adsorvida de adsorvato pela massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_t é a quantidade adsorvida de adsorvato pela massa de adsorvente em um tempo qualquer (mg/g); t é o tempo (min); k_2 é a constante de velocidade da equação de PSO (g/mg/min).

O modelo matemático de difusão intrapartícula proposta por Weber e Morris (1963) está expresso na equação 11.

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (11)$$

Em que, q_t é a quantidade adsorvida de adsorvato pela massa de adsorvente em um tempo qualquer (mg/g); t é o tempo (min); k_p é a constante de velocidade da equação de difusão intrapartícula (mg/g/ $\sqrt{\text{min}}$); C é uma constante relacionada à espessura da camada limite, valores mais altos de C indicam uma camada limite mais espessa.

Esse modelo é útil para prever a etapa que controla a taxa e os mecanismos de adsorção. Se em um gráfico de q_t em função de \sqrt{t} é linear e a reta passa pela origem, a adsorção será governada pela difusão intrapartícula. No entanto, se o gráfico fornecer várias regiões lineares, a adsorção é governada por mecanismos de várias etapas.

O modelo de Boyd proposto por Boyd *et al.* (1947) é útil para determinar a difusão dentro dos poros, sendo possível inferir se o processo de adsorção é controlado pela difusão interna. O modelo está expresso na equação 12.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\pi^2}\right) e^{-\pi^2 Bt} \quad (12)$$

Em que, F é a fração entre q_t e q_e (q_t/q_e); q_t é a quantidade adsorvida de adsorvato pela massa de adsorvente em um tempo qualquer (mg/g); q_e é a quantidade de adsorvida de adsorvato pela massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); Bt é função matemática de F .

O valor de Bt pode ser obtido a partir da combinação das equações 13 e 14, equações desenvolvidas por Reichenberg (1953).

$$\text{Se } F > 0,85, \text{ então } Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (13)$$

$$\text{Se } F < 0,85, \text{ então } Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)} \right)^2 \quad (14)$$

O modelo pode ser aplicado após o cálculo de Bt para cada valor de F , desta forma, traça-se um gráfico de Bt em função de t (tempo). Se o gráfico for linear e a reta passar pela origem, a adsorção será governada pela difusão intra-poro. A inclinação dessa reta é denominada constante de Boyd (B). A equação 15 apresenta a relação entre a constante de Boyd e o coeficiente de difusão de Boyd (D).

$$B = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (15)$$

Em que, d é o diâmetro médios das partículas de adsorvente (cm); D é o coeficiente de difusão de Boyd (cm²/min); B é a constante de Boyd.

Segundo Lin e Wang (2009) as formas não lineares apresentam melhores ajustes para os modelos cinéticos de PFO e PSO comparadas às formas lineares. Visto que, ao transformar as equações dos modelos não lineares em lineares, os parâmetros intrínsecos a essas equações podem ser distorcidos. Essas transformações alteram, de forma implícita, o erro associado à determinação dos parâmetros do modelo, desta forma, é possível, ao usar as diferentes formas de equações para um certo processo de adsorção, obter diferentes valores dos parâmetros cinéticos. Lin e Wang (2009) sugerem a adoção de métodos não lineares, principalmente para a obtenção dos parâmetros de adsorção. Os autores também sugerem que a análise do erro, para determinar o melhor ajuste, seja realizada utilizando o desvio padrão (σ), este pode ser mais sensível que o ajuste do R^2 . Desta forma, neste trabalho, as formas não lineares dos modelos foram utilizadas.

Nos trabalhos que avaliam a adsorção em carvões ativados, os dados experimentais ajustaram-se adequadamente ao modelo cinético de pseudossegunda ordem (Li *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2020; Shao *et al.*, 2022; Aziz *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2020; Couto *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021). Dentre os estudos, em nenhum obtiveram melhores ajustes utilizando o modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Zhang *et al.* (2020), Shao *et al.* (2022), Aziz *et al.* (2022) e Liu *et al.* (2022) aplicaram o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aos dados experimentais e a etapa limitante do processo, em ambos os trabalhos, foi definida como a difusão no poro.

Processos adsortivos que são projetados adequadamente possuem alta eficiência, o que garante um efluente de qualidade elevada. Desta forma, o estudo da cinética de adsorção é importante, uma vez que, fornece informações a respeito das reações e mecanismos de reações. É válido ressaltar que a lei de velocidade é definida experimentalmente, não sendo possível defini-la através de teorias de química geral.

3.2.3 – Equilíbrio de Adsorção

Definir as condições de equilíbrio de adsorção é essencial, a partir deste, é possível definir as informações pertinentes ao processo de separação por adsorção, como a capacidade adsorptiva máxima do adsorvente. A isoterma de adsorção descreve a massa de adsorvato adsorvido em função da concentração residual do adsorvato a uma temperatura constante. Uma isoterma de adsorção pode ser definida como a relação entre as concentrações de adsorvato retidas pelo adsorvente em função das concentrações do adsorvato no meio na condição de equilíbrio em pH e temperatura constantes (Do *et al.*, 1998).

A partir do momento em que o adsorvente e o adsorvato são postos em contato, há a tendência de o adsorvato fluir da fase líquida para a superfície do adsorvente. Essa difusão ocorre até o equilíbrio ser atingido, ou seja, até se observar constância da concentração de soluto no meio aquoso (C_e). Em tais condições o sistema atinge o equilíbrio e é possível a determinação da capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e).

C_e , concentração residual de adsorvato, pode ser obtida com o auxílio de métodos analíticos como cromatografia líquida ou gasosa, espectrometria visível ou no ultravioleta, espectrometria de emissão ou de absorção, entre outras técnicas.

Para a definição da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), aplica-se um balanço material, em que a concentração do adsorvato ou soluto no adsorvente deve ser igual à concentração do soluto retirado da solução. A equação 16 pode ser utilizada para a obtenção do parâmetro q_e (Crittenden *et al.*, 2012).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (16)$$

Em que, q_e é a capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg/g); C_o é a concentração inicial de adsorvato no meio (mg/L); C_e é a concentração de adsorvato no meio no estado de equilíbrio (mg/L); V é o volume da solução (L); m é a massa de adsorvente utilizada (g).

Há uma série de modelos matemáticos de isotermas propostos na literatura e que podem ser aplicados a diversos sistemas. No campo de tratamento de água e esgoto, os modelos comumente aplicados são: Langmuir, Freundlich e Redlich–Peterson. Os modelos de

Langmuir e Freundlich são classificados como de dois parâmetros, enquanto Redlich-Peterson é classificado como um modelo de isoterma de três parâmetros.

Langmuir (1918) apresentou um modelo teórico. Esse modelo foi aplicado originalmente para a adsorção de gases em uma superfície sólida. É aplicado para superfícies homogêneas e para altas concentrações de adsorvato, possui limitações, não considera as interações adsorvato-adsorvato.

As seguintes suposições são consideradas nesse modelo: a adsorção ocorre em monocamada; há um número definido de sítios de adsorção; cada sítio comporta uma molécula; os sítios possuem a mesma energia e as moléculas adsorvidas não interagem entre si. A equação de Langmuir, em sua forma não linear, é descrita na equação 17.

$$q_e = \frac{Q_{max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

Em que, q_e é a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (mg/g); Q_{max}^0 é a capacidade máxima de adsorção da monocamada saturada do adsorvente (mg/g); K_L é a constante de interação adsorvato-adsorvente (L/mg); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Freundlich (1906) apresentou a primeira isoterma baseada em dados empíricos. Essa isoterma é aplicada a superfícies heterogêneas, em sistemas não ideais e considera a adsorção em multicamadas. Contudo, esse modelo não descreve o comportamento de saturação para altas concentrações de adsorvato e nem a faixa de linearidade para baixas concentrações de adsorvato. A equação de Freundlich, em sua forma não linear e linear, estão apresentadas nas equações 18 e 19.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (18)$$

$$\log q_e = n \log C_e + \log K_F \quad (19)$$

Em que, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g); K_F é a constante de Freundlich (mg/g)/(mg/L)ⁿ; n (adimensional) é o parâmetro de intensidade de Freundlich, está relacionado à heterogeneidade da superfície; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

O modelo de Redlich-Peterson (1959) busca minimizar ou extinguir as limitações intrínsecas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Desta forma, esse modelo acopla as características dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Redlich-Peterson é aplicado a uma extensa faixa de concentrações de adsorvato. A equação do modelo, em sua forma não linear, é descrita pela equação 20.

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^g} \quad (20)$$

Em que, K_{RP} (L/g) e a_{RP} (mg/L)^{-g} são constantes de Redlich-Peterson; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); g é um número adimensional, seu valor varia entre 0 e 1.

Visto que as características dos modelos de Langmuir e Freundlich estão incorporadas no modelo de Redlich-Peterson, o parâmetro g funciona como um indicativo da tendência que os dados experimentais se ajustam. Desta forma, quando g tende a 1, o ajuste dos dados é favorecido pelo modelo de Langmuir, e quando g tende a 0, o ajuste dos dados é favorecido pelo modelo de Freundlich.

Nos trabalhos que envolvem adsorção em carvões ativados, os dados experimentais ajustaram-se adequadamente aos modelos de Langmuir (Li *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2020; Shao *et al.*, 2022; Aziz *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2020) e Freundlich (Couto *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021). Dentre os trabalhos, apenas Liu *et al.* (2022) avaliaram o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Redlich-Peterson.

3.2.4 – Remoção de BPS por Adsorção

Estudos têm avaliado o potencial de remoção BPS com o uso de diferentes tipos de materiais adsorventes, com destaque para os carvões ativados em função da elevada área superficial e de suas características químicas e físicas. Os estudos sobre avaliação de carvões ativados têm centrado seus objetivos em investigar as características texturais, assim como a capacidade de adsorção desses adsorventes.

As Tabelas 3.10 e 3.11 resumem as condições experimentais dos diferentes trabalhos citados ao longo do texto, assim como as características texturais dos materiais adsorventes avaliados nesses estudos, condições estas que foram balizadoras para a definição das condições adotadas neste trabalho.

Tabela 3.10 - Condições experimentais de diferentes estudos sobre a remoção de BPS por adsorção

Fonte: (Elaborado pela autora)

Concentração de BPS	Tipo de adsorvente	Dose de adsorvente	Matriz	Condições experimentais	Capacidade de Adsorção	Método de quantificação de BPS	Isotermas	Modelo Cinético	Referência
110 mg/L	MZ-NSPC (pena de galinha; carbono dopado)	100 mg/L	AD	T= 25°C; 150 rpm	295,8 mg/g	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	Freundlich	Pseudossegunda ordem	Wang <i>et al.</i> (2021)
22,83 mg/L	B-T700-N3 (resíduo de feijão, material dopado com nitrogênio 3D)	1000mg/L	AD	T= 25°C; pH= 6.5	91 mg/g	Espectrofotometria UV-VIS	Langmuir	Pseudossegunda ordem	Li <i>et al.</i> (2021)
10-50 mg/L	Biochar (palha de milho)	1-10 g/L	AD matéria orgânica natural	T= 25°C; variaram pH= 6-7; t=1440min	19,857 mg/g	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	Langmuir	Pseudossegunda ordem	Yang <i>et al.</i> (2020)
10-700mg/L	ACSG (suaeda glauca)	1000mg/L	AD	T= 25°C; 180 rpm; t= 24h	437,9 mg/g	Espectrofotometria UV-VIS (258 nm)	Langmuir	Pseudossegunda ordem	Shao <i>et al.</i> (2022)
20-60mg/L	CAP C e S (casca de coco (C) e betuminoso (S))	2mg/L	AD	T= 25°C; pH= 6.5; 240 rpm; t= 3h	S: 56,4 mg/g C: 52,2 mg/g	Espectrofotometria UV-VIS (197 nm)	Freundlich	Pseudossegunda ordem	Couto <i>et al.</i> (2020)
5-30 mg/L	RPAC (casca de rambutan)	1000mg/L	AD	T= 30°C; 150 rpm	27,89 mg/g	Espectrofotometria UV-VIS (245 nm)	Langmuir	Pseudossegunda ordem	Aziz <i>et al.</i> (2022)
45,66 mg/L	FRAC (resíduo de furfural)	200mg/L	AD	T= 25°C; 150 rpm; t= 180 min; pH=5.77	822,09 mg/g	Espectrofotometria UV-VIS (259 nm)	Langmuir	Pseudossegunda ordem	Liu <i>et al.</i> (2022)
20-50 mg/L	CAP (comercial - Sinopharm Chemical Reagent)	250 mg/L	Água tratada e AD	T= 25°C; 150 rpm; t= 5 h; pH= 6	AD: 83,19 mg/g	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	Langmuir	Pseudossegunda ordem	Zhao <i>et al.</i> (2022)
10-90 mg/L	CCAC (sabugo de milho)	200-600 mg/L	AD	T= 25°C; 150 rpm; t= 243 min; pH=2,5-11	617,29 mg/g	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	Langmuir e Koble-Corrigan	Pseudossegunda ordem	Zhang <i>et al.</i> (2020)

AD: água deionizada

Tabela 3.11 - Características físicas dos adsorventes avaliados nos estudos de remoção de BPS por adsorção

Fonte: (Elaborado pela autora)

Tipo de adsorvente	Área superficial específica (m²/g)	Volume de poros específico (cm³/g)	Microporos(cm³/g)	Mesoporos (cm²/g)	Referência
MZ-NSPC (pena de galinha; carbono dopado)	1383,5	-	0,36	-	Wang <i>et al.</i> (2021)
B-T700-N3 (resíduo de feijão, material dopado com nitrogênio 3D)	2824	1,24	-	-	Li <i>et al.</i> (2021)
Biochar (palha de milho)	136,13	-	-	-	Yang <i>et al.</i> (2020)
ACSG (suaeda glauca)	1339	1,506	-	-	Shao <i>et al.</i> (2022)
CAP C e S (casca de coco (C) e betuminoso (S))	S: 958,16 C:726,68	-	S: 347x10 ³ C: 266x10 ³	-	Couto <i>et al.</i> (2020)
RPAC (casca de rambutan)	402,68	0,23		332,98x10 ⁴	Aziz <i>et al.</i> (2022)
FRAC (resíduo de furfural)	1662,41	1,20	-	-	Liu <i>et al.</i> (2022)
CCAC (sabugo de milho)	722,22	0,33	-	-	Zhang <i>et al.</i> (2020)

Como visto nas Tabelas 3.10 e 3.11, são escassos os estudos sobre a remoção de BPS em carvão ativado e os trabalhos publicados são recentes. Observa-se que, majoritariamente, os trabalhos avaliaram a remoção de BPS em água ultrapura, as faixas de concentração de BPS analisadas são concentrações maiores que as detectadas em matrizes reais. O emprego da espectrofotometria UV-VIS como método de quantificação de BPS tem sido frequente. O uso de níveis elevados de BPS permite a aplicação de uma técnica analítica menos sensível que a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), no entanto, observa-se que os níveis de BPS nas águas de estudo dos estudos que empregaram HPLC também são elevados. A seguir, estudos desse cunho são descritos com a finalidade de entender o atual estado da arte.

Zhang *et al.* (2020) investigaram a capacidade de remoção de BPS em água ultrapura a partir do uso de carvão ativado pulverizado obtido a partir do sabugo de milho (CCAC), as concentrações de BPS variaram entre 10 e 90 mg/L. Os autores, mediante ensaios sobre o efeito do pH da solução inicial, sugerem que os mecanismos predominantes no processo de adsorção do BPS no referido carvão ativado incluíram a influência conjunta da formação de ligações de hidrogênio, interações π - π e interações eletrostáticas. Mediante os ensaios de adsorção isotérmicos no equilíbrio, do comportamento termodinâmico e cinético da adsorção, os autores observaram que o processo foi exotérmico e espontâneo, podendo ser adequadamente descrito por um modelo de pseudosegunda ordem ($R^2 = 0,9954$). O modelo de difusão intrapartícula foi aplicado aos dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos, observando-se que na fase inicial do processo adsorativo as moléculas de BPS migraram rapidamente da água para a superfície externa do carvão (difusão através do filme líquido). A segunda fase do processo adsorativo compreendeu a difusão intrapartícula ou nos poros, resultando em um aumento gradual da capacidade de adsorção. Na terceira fase do processo de adsorção, os poros do adsorvente saturaram-se, alcançando-se o equilíbrio de adsorção. Ressalta-se que nenhuma das curvas ajustadas interceptou a origem, indicando que a difusão intrapartícula não foi a única etapa controladora da taxa no processo de adsorção do BPS no CCAC.

Yang *et al.* (2020) estudaram a capacidade de adsorção de BPS em matriz de água ultrapura e em matriz de água enriquecida com matéria orgânica dissolvida a partir do uso de biochar sintetizado a partir da palha do milho, as concentrações de BPS variaram entre 10 e 50 mg/L. No estudo, a matéria orgânica foi obtida a partir da decomposição da palha de milho no solo. Os autores avaliaram a influência causada por matéria orgânica dissolvida na adsorção de BPS pelo biochar e constataram que a matéria orgânica exerce influência no processo de adsorção, reduzindo a capacidade de adsorção do biochar. O biochar apresentou cinética de pseudosegunda ordem ($R^2=0,9999$) e isoterma ajustada adequadamente à isoterma de Langmuir, em que a capacidade de adsorção máxima obtida foi igual a 19,86 mg/g e $R^2=0,9937$.

Para investigar a remoção de BPS em água ultrapura Couto *et al.* (2020) utilizaram dois carvões ativados de origens distintas: PAC C, carvão ativado vegetal produzido a partir de

casca de coco; PAC S, carvão ativado mineral (betuminoso). O PAC S apresentou melhor capacidade na remoção de BPS comparado ao PAC C, cerca de 89,8-99,2% de eficiência de remoção para concentração inicial de BPS de 2mg/L e dosagem de carvão variando entre 20 e 60 mg/L. Os autores justificam o melhor desempenho do PAC S por suas características superficiais, como observado na Tabela 3.11, o PAC S apresenta maior área superficial específica, uma área superficial específica elevada pode permitir uma maior exposição dos sítios disponíveis, promovendo uma interação mais eficiente entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Os dados experimentais, para ambos os carvões ativados, ajustaram-se satisfatoriamente ao modelo cinético de pseudossegunda ordem, $R^2=0,99$ para o PAC C e $R^2=1,00$ para o PAC S. Indicando que a quimissorção, que envolve forças de ligação covalente e troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, pode ser o fator determinante na cinética do processo de adsorção. Para os dois materiais adsorventes, os dados experimentais ajustaram-se adequadamente à isoterma de Freundlich. Ademais, os autores analisaram a toxicidade crônica de BPS causada ao organismo *Ceriodaphnia dubia*, concluindo que o uso de carvão ativado para adsorção de BPS pode ser um processo eficaz na diminuição da toxicidade crônica, alcançando uma concentração de BPS sem efeito observado nos organismos de 1,56 $\mu\text{g/L}$.

Wang *et al.* (2021) produziram um material adsorvente utilizando penas de galinha e fontes de heteroátomos (nitrogênio e enxofre) como precursores, utilizaram cloreto de zinco e carbonato de magnésio básico como agentes de dupla ativação (MZ-NSPC). MZ-NSPC foi utilizado como adsorvente no processo de adsorção de BPS e BPF, a concentração de BPS e BPF utilizada nos ensaios foi igual a 110 mg/L. Os autores, mediante ensaios sobre o efeito do pH da solução inicial, analisaram o mecanismo de adsorção de cada bisfenol, para o BPF, houve uma contribuição proporcional de diferentes mecanismos seguindo a seguinte ordem: interação hidrofóbica > interação π - π > interação de ligação de hidrogênio. Para o BPS, o mecanismo de adsorção foi controlado principalmente por interações π - π . O material adsorvente exibiu uma cinética que segue o modelo de pseudossegunda ordem, apresentando $R^2=0,996$ para BPF e $R^2=0,995$ para BPS. Os dados experimentais foram ajustados adequadamente à isoterma de Freundlich para ambos bisfenóis, apresentando $R^2=0,983$ para BPF e $R^2=0,998$ para BPS.

Li *et al.* (2021) estudaram a adsorção de BPS em matriz de água ultrapura por carvão ativado produzido a partir de biomassa dopada com nitrogênio (B-T700-N3). Os dados experimentais indicaram que o carvão (B-T700-N3) apresentou cinética de pseudossegunda ordem ($R^2=0,9999$) e isoterma de Langmuir, em que a capacidade de adsorção máxima foi igual a 91 mg/g. Devido à presença de nitrogênio nos sítios ativos do B-T700-N3, Li *et al.* (2021) consideram as ligações de hidrogênio como possíveis interações do mecanismo de adsorção.

Shao *et al.* (2022) produziram carvão ativado derivado de suaeda glauca (ACSG), uma espécie de planta encontrada no território asiático, e avaliaram a capacidade adsorptiva do material na remoção de BPS em água ultrapura, as concentrações de BPS variaram entre 10 e 700 mg/L. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, obtendo-se melhores ajustes com o modelo de pseudossegunda ordem ($R^2 = 0,9996$). A curva de ajuste do modelo de difusão intrapartícula não interceptou a origem no estágio inicial da adsorção, de acordo com os autores, isso reflete a complexidade do processo adsorptivo, pois isso indica que o processo de adsorção não é governado apenas pela difusão intrapartícula. No entanto, foi possível observar dois estágios: o BPS difundiu-se rapidamente da solução para a superfície do ACSG com uma taxa mais rápida, $k_{p1}=36,47 \text{ mg/g/min}^{1/2}$ (difusão através do filme); o BPS difundiu-se da superfície do ACSG para o interior do adsorvente, assim, a taxa de adsorção diminuiu com o aumento da resistência à difusão, $k_{p2}=4,12 \text{ mg/g/min}^{1/2}$ (difusão no poro). Em relação aos modelos isotérmicos, os dados de adsorção no equilíbrio foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth e Sips, em que a isoterma de Langmuir apresentou melhor coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9990$), sugere-se que exista adsorção em monocamada entre o BPS e o adsorvente, a capacidade de adsorção máxima foi igual a 437,9 mg/g. Em relação à efetividade do processo de adsorção, os autores sugerem que pode ser atribuída à elevada área superficial específica ($1339 \text{ m}^2/\text{g}$), às interações de ligações $\pi - \pi$ e às interações hidrofóbicas.

Aziz *et al.* (2022) utilizaram a casca de rambutan, também conhecido como lichia da Indonésia, para a produção de carvão ativado (RPAC) utilizado no processo de adsorção de BPS, as concentrações de BPS variaram entre 5 e 30 mg/L. A análise dos testes de adsorção em condições de equilíbrio revelou que o modelo de Langmuir é mais apropriado para

descrever o processo de adsorção, com uma capacidade máxima de adsorção em monocamada de 27,89 mg/g e $R^2 = 0,9995$. Enquanto isso, os ensaios cinéticos indicaram que o modelo de pseudossegunda ordem se ajusta melhor aos dados cinéticos. Ao verificar o ajuste dos dados cinéticos ao modelo de difusão intrapartícula, foi constatado que o processo de adsorção de BPS compreende três regiões, sendo que cada uma é controlada por um mecanismo de difusão distinto (difusão através do filme líquido, difusão no poro e alcance do estado de equilíbrio). Os autores utilizaram o modelo de Boyd e sugerem que a difusão do filme desempenha um papel crucial na fase mais lenta do processo de adsorção.

Em relação aos trabalhos citados na Tabela 3.10, Liu *et al.* (2022) alcançaram a maior capacidade de adsorção de BPS em água ultrapura a partir do uso de carvão ativado pulverizado, cerca de 822,08 mg/g. Os autores produziram o adsorvente a partir de resíduos de furfural, um resíduo sólido gerado pela agricultura na produção de cereais. Os resultados obtidos foram adequadamente representados pelos modelos de isotermas de Langmuir ($R^2 = 0,9999$) e Koble-Corrigan ($R^2 = 0,9999$), e o modelo cinético de pseudossegunda ordem proporcionou melhor ajuste ao processo cinético de adsorção ($R^2 = 0,9923$). Assim como no estudo de Aziz *et al.* (2022), Liu *et al.* (2022) identificaram presença de possíveis mecanismos do processo de adsorção ao ajustarem os dados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula (difusão através do filme líquido, difusão no poro e alcance do estado de equilíbrio).

Zhao *et al.* (2022) avaliaram a remoção de BPS em água ultrapura e em água tratada por adsorção utilizando carvão ativado comercial. A capacidade de adsorção de BPS foi avaliada em reatores agitados por meio de ensaios em batelada e em filtros adsorvedores comerciais. A capacidade de adsorção de BPS foi menor em água tratada comparada à água ultrapura, a qual foi atribuída à ocorrência de matéria orgânica dissolvida na água tratada, que exerce influência no processo adsorptivo ao competir com BPS pelos sítios ativos do adsorvente. A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo de pseudossegunda ordem ($R^2 = 0,994$) e os dados apresentaram isoterma ajustada adequadamente ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção igual a 83,19 mg/g e $R^2 = 0,982$. Nos ensaios em filtros adsorventes, o percentual de remoção de BPS em água tratada por dois filtros adsorptivos comerciais foi de até 97%.

Os estudos sobre a remoção de bisfenol S (BPS) por adsorção têm revelado informações importantes. Dentre essas, destaca-se a influência das condições experimentais no processo de adsorção, como pH, temperatura e concentração inicial de BPS, atualmente as faixas de concentração de BPS estão sendo estudadas na ordem de mg/L. Além disso, características dos carvões ativados ou outros adsorventes, como área superficial específica, distribuição de poros e funcionalidades superficiais, têm sido identificadas como determinantes para a capacidade de adsorção do BPS. No entanto, apesar do progresso significativo, ainda existem lacunas no conhecimento, particularmente no que diz respeito à viabilidade da adsorção como tecnologia avançada para a remoção de BPS. No contexto brasileiro, é importante ressaltar a escassez de estudos direcionados à avaliação do potencial dos carvões ativados comercializados nacionalmente para a remoção de BPS. Portanto, este trabalho pretende preencher essa lacuna, ao avaliar as características de três carvões ativados disponíveis no mercado brasileiro e investigar sua compatibilidade com o BPS e BPA, proporcionando informações essenciais para o aprimoramento de tecnologias de remoção de BPS e de BPA por adsorção.

Compreender e investigar a remoção de BPS da água é de extrema relevância no contexto brasileiro atual por diversos motivos. Em primeiro lugar, o BPS é considerado um contaminante emergente com potenciais efeitos adversos à saúde humana, mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$). Desta forma, compreender e desenvolver métodos eficazes para sua remoção é crucial para garantir a segurança da água destinada ao consumo humano. Além disso, embora o BPS não esteja atualmente incluído nos padrões de potabilidade brasileiros, as tendências mundiais da possível regulação desse composto na água para consumo humano, principalmente nas legislações europeia e norte-americana, podem influenciar a discussão sobre a necessidade de regulamentação no Brasil. Portanto, investigar e compreender a remoção de BPS por adsorção é fundamental para antecipar possíveis regulamentações futuras e garantir a qualidade da água consumida no país, protegendo a saúde pública e o meio ambiente.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido em escala de bancada no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), localizado no prédio de Serviços Gerais-12 (SG-12) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro.

Ensaio cinéticos e de equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada, a partir desses ensaios foram definidos aspectos importantes sobre o equilíbrio e cinética do processo de adsorção de bisfenol S e de bisfenol A. As etapas do estudo desenvolvido estão apresentadas no fluxograma na Figura 4.1.

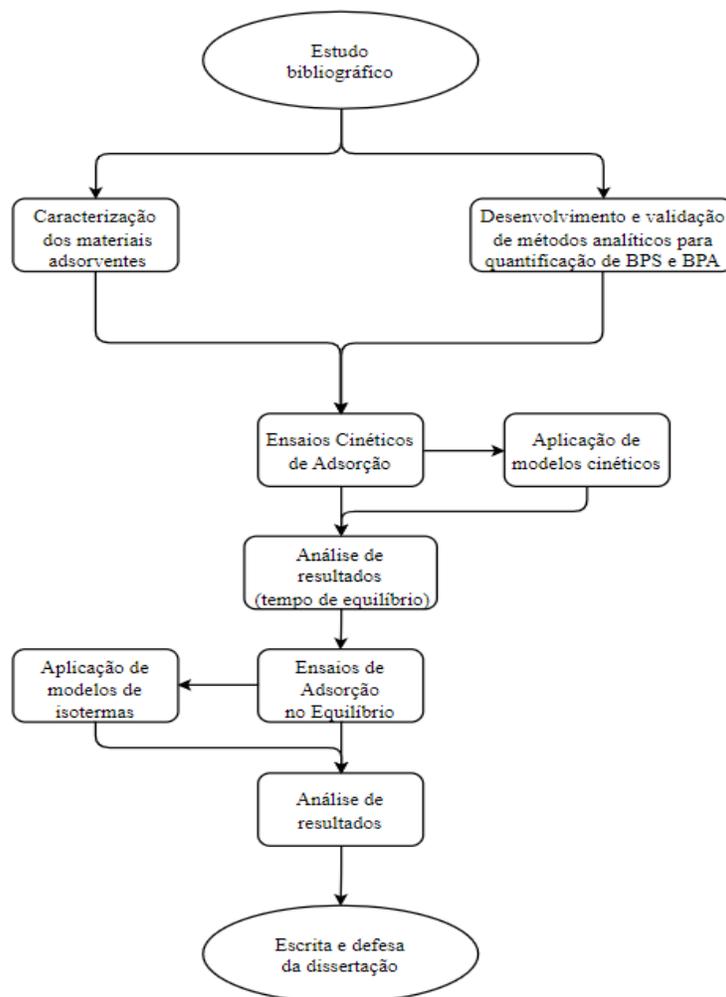


Figura 4.1 - Fluxograma metodológico

Fonte: (Elaborado pela autora)

4.1 – ÁGUA DE ESTUDO E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizadas duas águas de estudo contendo os contaminantes alvos, BPS e BPA: água ultrapura + BPS (AE1) e água ultrapura + BPA (AE2). A água ultrapura foi produzida em laboratório pela utilização do sistema Milli-Q® (C79625, Merck Millipore, Darmstadt, Hesse, Alemanha).

Para desenvolver os ensaios foram utilizados padrões de bisfenol S e bisfenol A, com pureza de 98% e 99%, respectivamente, adquiridos da Sigma Aldrich. Alíquotas de BPS e BPA foram adicionadas nas águas base a fim de se obter águas de estudo com concentração de 15 mg/L. A concentração de BPS e BPA foi definida com base nos limites de detecção e quantificação da técnica de espectrofotometria UV-VIS, utilizada para quantificar as concentrações de BPS e BPA. Adotando-se como referência as concentrações de bisfenóis utilizadas nas águas de estudo dos trabalhos que avaliaram a remoção de BPS e BPA por adsorção em carvão ativado (Couto *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2021; Aziz *et al.*, 2022 Liu *et al.*, 2022; Shao *et al.*, 2022).

A concentração de BPS e BPA adotada, 15 mg/L, é uma concentração superior às concentrações encontradas nos estudos de detecção realizados no Brasil, concentrações que variaram de níveis não detectáveis a 18,2 µg/L para BPS e níveis não detectáveis a 295 µg/L para BPA (Beraldo, 2012; Silva, 2020a; Silva, 2020b). Contudo, a concentração de 15 mg/L permite a comparação com as concentrações das águas de estudos da literatura (Li *et al.*, 2021; Aziz *et al.*, 2022 Liu *et al.*, 2022; Shao *et al.*, 2022). Concentrações estas que permitem a obtenção de residuais que foram detectados por espectrofotometria UV-VIS.

A preparação de ambas as águas de estudo, AE1 e AE2, consistiu na adição do padrão de bisfenol na água ultrapura, seguido de ajuste do pH das águas de estudo para 7. Esse pH foi escolhido com o objetivo de reproduzir as características da água filtrada, nas tecnologias de tratamento convencional e de tratamento avançado por ultrafiltração, respectivamente, nas Estações de Tratamento de Água Brasília (ETA Brasília) e Lago Norte (ETA Lago Norte), localizadas no Distrito Federal, buscando avaliar a viabilidade do uso do processo de adsorção como tratamento complementar em ambas as ETAs visando a remoção dos dois bisfenóis.

4.1.1 – Preparação dos padrões de BPS e BPA

A preparação das soluções estoque de cada bisfenol foi realizada de acordo com as metodologias propostas por Cao *et al.* (2014) e Leite (2016). Os bisfenóis apresentam maior solubilidade em etanol do que em água. Os coeficientes de partição (Log Kow) do BPA e BPS, apresentados na Tabela 3.7, indicam o caráter hidrofóbico de ambos bisfenóis. Em função dessa alta solubilidade em etanol, para a preparação da solução estoque, cada composto foi dissolvido em etanol para posterior diluição em água ultrapura.

Para o preparo das soluções estoques, pesou-se 0,1g de cada bisfenol em dois erlenmeyers de 250 mL e adicionou-se 20 mL de álcool etílico (99,5%) para dissolução completa dos bisfenóis. Em seguida, foram adicionados 200 mL de água ultrapura em cada erlenmeyer. As misturas foram submetidas a aquecimento por 60 min em uma chapa aquecedora, em que a temperatura foi controlada e mantida entre 75 e 80°C, para a evaporação do álcool. A seguir, cada mistura foi transferida para um balão volumétrico de 1 L, cujo volume foi completado com água ultrapura (Leite, 2016; Cao *et al.*, 2014).

É importante ressaltar que a mistura álcool etílico e água se trata de uma mistura azeotrópica, em que seu comportamento, quando submetida à ebulição, assemelha-se ao comportamento de uma substância pura, de modo que o ponto de ebulição é constante evaporando-se álcool etílico e água ao mesmo tempo. Considerando as proporções de álcool etílico e água, ao final do processo de preparo da solução, considerou-se a concentração de álcool etílico residual ao final do processo de evaporação como desprezível em comparação com a concentração dos bisfenóis em cada solução estoque.

4.1.2 – Quantificação de BPS e BPA

As quantificações de Bisfenol S e Bisfenol A foram realizadas por espectrofotometria UV-VIS (Hach DR 5000 UV-Vis Spectrophotometer), tomando como base o método analítico proposto por Cao *et al.* (2014), empregando comprimentos de onda de 275 nm e 277 nm, respectivamente, para BPS e BPA. Esses comprimentos de onda foram adotados por fornecerem maior absorvância de BPS e BPA na varredura realizada na faixa de comprimento de onda entre 190 e 400 nm na solução estoque (100 mg/L de bisfenol).

O arranjo óptico do espectrofotômetro UV-VIS de feixe único é apresentado na Figura 4.2 e o princípio de funcionamento do instrumento é sintetizado a seguir.

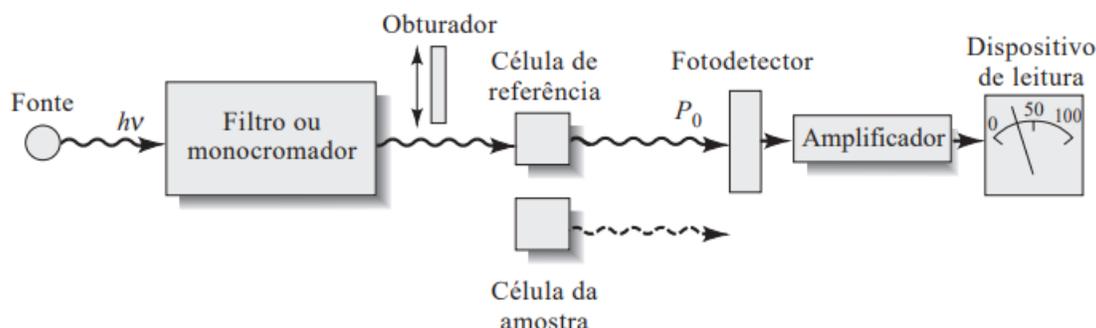


Figura 4.2 - Diagrama esquemático do arranjo óptico de um espectrofotômetro UV-VIS.

Fonte: (Skoog *et al.*, 2006)

O princípio de funcionamento do espectrofotômetro UV-VIS baseia-se nas propriedades ópticas das substâncias dissolvidas em meio aquoso. A radiação emitida pela fonte atravessa um filtro ou monocromador, permitindo que uma radiação com comprimento de onda específico alcance uma célula de referência ou a célula da amostra antes de atingir o fotodetector. O fotodetector converte a intensidade luminosa em sinal elétrico, que é amplificado e exibido no visor do equipamento (Skoog *et al.*, 2006).

Os espectrofotômetros UV-VIS de feixe único, conforme descrito, são apropriados para realizar medidas quantitativas de absorção em apenas um comprimento de onda. Nesse cenário, a simplicidade, o custo reduzido e a facilidade de manutenção do instrumento proporcionam vantagens significativas (Skoog *et al.*, 2006).

Os métodos de quantificação de BPS e BPA foram implantados no Laboratório de Saneamento Ambiental. Desta forma, para garantir a confiabilidade dos métodos, ambos foram validados analiticamente. Parâmetros como faixa de trabalho e linearidade, seletividade, limite de quantificação, limite de detecção e exatidão foram adotados no processo de validação dos métodos.

4.1.3 – Validação dos Métodos Analíticos de Quantificação de BPS e BPA

Os procedimentos de validação dos métodos analíticos de quantificação de Bisfenol S e Bisfenol A em água ultrapura utilizando a técnica de espectrofotometria UV-VIS e os comprimentos de onda específicos de 275 nm para o BPS e 277 nm para o BPA foram realizados em conformidade com as orientações estabelecidas no Guia de Laboratório para Validação de Métodos Analíticos da Eurachem (Magnusson e Örnemark, 2014).

A faixa de concentrações investigada compreendeu valores entre 0,5 e 20 mg/L para ambos os bisfenóis. Foram analisadas diversas características de desempenho dos métodos analíticos, incluindo a faixa de trabalho e linearidade, seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e exatidão.

Bardwick (2019) propõem as seguintes definições para os parâmetros faixa de trabalho e linearidade, seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e exatidão.

Faixa de trabalho e linearidade

A faixa de trabalho e linearidade de um método analítico refere-se ao intervalo no qual o método fornece resultados com uma incerteza aceitável. Esse parâmetro reflete a capacidade do método em ser aplicado dentro da faixa definida. Os testes foram realizados com o intuito de demonstrar que o método pode ser usado no intervalo de concentração especificado.

A linearidade foi testada em 2 faixas de concentração. A faixa de concentração baixa compreendeu as concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10 mg/L, enquanto a faixa de concentrações média e alta compreendeu concentrações de 10, 12,5, 15, 17,5 e 20 mg/L. Como critério de linearidade foi utilizado o coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99.

Seletividade

A seletividade refere-se à capacidade de um método de responder exclusivamente ao(s) analito(s) desejado(s) em meio a outros componentes que se presume estarem presentes na matriz avaliada. Esse parâmetro indica se a presença de outros componentes na matriz não interferem nos resultados da quantificação.

Os testes de seletividade foram realizados empregando como matriz água bruta do Lago Paranoá - DF. Essa matriz foi filtrada por uma membrana com porosidade de 0,22 μ m. Desta

forma, foi possível verificar a seletividade do método em matriz aquosa real. As amostras foram analisadas sem e com a adição dos analitos (BPS e BPA), ou seja, foram preparadas 2 amostras. A amostra sem bisfenol foi constituída apenas da matriz de água bruta filtrada do Lago Paranoá - DF e a amostra contendo bisfenol foi constituída pela matriz de água bruta filtrada do Lago Paranoá - DF enriquecida com 10 mg/L de bisfenol. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Limite de detecção (LD) é a concentração mínima do analito que pode ser detectada pelo método em um nível de confiança definido. Já o limite de quantificação (LQ) corresponde à concentração mínima do analito que pode ser quantificada com incerteza de medição aceitável.

É ideal que o limite de detecção seja aquele estabelecido pela legislação nacional, entretanto, no Brasil, ainda não há exigências para os níveis de BPS e BPA na legislação que estabelece o padrão de potabilidade de água destinada ao consumo humano. Ademais, os limites de concentração definidos para BPA nas legislações europeias estão na ordem de µg/L, faixa de concentração não detectável por espectrofotometria UV-VIS.

Desta forma, 10 amostras de matriz de água ultrapura enriquecidas com 0,5 mg/L de bisfenol foram utilizadas para a definição dos limites de detecção e quantificação de BPS e BPA (Bardwick, 2019).

O desvio padrão da média de concentrações de BPS e BPA medidas em cada amostra (S_0) foi corrigido pelo número de medições ($n=3$). Conforme a equação 4.1.

$$S'_0 = \frac{S_0}{\sqrt{n}} \quad (4.1)$$

Assim,

$$LD = 3 \cdot S'_0 \quad (4.2)$$

O limite de quantificação é a mínima concentração do analito que pode ser quantificada com incerteza de medição aceitável (Bardwick, 2019). Normalmente, os cálculos de LQ são

baseados na estimativa de desvio padrão obtida no teste de determinação do limite de detecção (LD), conforme a equação 4.3.

$$LQ = k_Q \cdot S'_0 = 10 \cdot S'_0 \quad (4.3)$$

Em que k_Q é um fator adimensional e 10 é o valor adotado (Magnusson e Örnemark, 2014).

Exatidão

A exatidão (b) é a diferença entre a média dos valores medidos e um valor de referência. Define-se como aceitável o viés de $\pm 20\%$ em termos da recuperação aparente (R).

A avaliação da exatidão requer a comparação dos resultados da medição com um valor de referência. Foram preparadas 20 amostras, 10 amostras de matriz de água ultrapura enriquecidas com 5 mg/L do analito (BPS ou BPA) e 10 amostras de matriz de água ultrapura enriquecidas com 15 mg/L do analito (BPS ou BPA). As amostras foram analisadas em triplicata.

A exatidão foi calculada conforme as equações 4.4 e 4.5.

$$R(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Em que \bar{x} é a média dos valores de concentração do analito obtidos na análise das 10 amostras contendo cada uma das duas concentrações do analito, x_{ref} é o valor de concentração de referência (5 mg/L e 10 mg/L).

4.2 – MATERIAIS ADSORVENTES E MÉTODOS

Foram escolhidos 3 carvões ativados, 2 carvões granulares comerciais de fabricantes nacionais de origem vegetal (COCO) e mineral (BETM) e 1 carvão de referência comercializado pela Sigma-Aldrich de origem vegetal (SIAL). Considerando os diâmetros moleculares do BPS e do BPA, foi dada preferência aos carvões com maior volume de mesoporos e maior área superficial, produzidos a partir de matriz vegetal e mineral e que

apresentassem características de acidez e basicidade divergentes para avaliar a influência dessa característica química na adsorção de BPS e BPA.

Os carvões foram caracterizados mediante a determinação de suas propriedades físico-químicas e texturais. Foram determinadas a área superficial específica, o Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), o pH e os grupos funcionais (FTIR).

Para a realização de todos os ensaios, os carvões foram moídos até que 95% da massa de amostra passasse através de uma peneira de 325 mesh (abertura de 0,044 mm). Após a moagem e peneiramento, os carvões foram secados em uma estufa a 150 °C durante 3 h, em seguida foram armazenados em um dessecador para que alcançassem temperatura ambiente. Para a preparação das suspensões dos carvões, uma massa determinada de cada carvão foi pesada em balança analítica e adicionada à água ultrapura livre de CO_2 . Em seguida, as suspensões foram dispostas em um dessecador a vácuo sob pressão negativa de 600 mmHg para a eliminação do ar presente nos poros e hidratação dos carvões (ABNT, 1991).

4.2.1 – Área Superficial

A determinação da área superficial foi realizada empregando o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), de maneira que, o volume total de poros é definido a partir da quantidade de moléculas de nitrogênio adsorvidas.

Desta forma, a determinação da área superficial e dos volumes de microporos e mesoporos dos carvões estudados foi realizada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a -196°C, com a utilização do analisador de área superficial Quantachrome Nova Modelo 2200.

Determinadas as isotermas de adsorção, considera-se que o volume total de microporos e mesoporos corresponde ao volume de nitrogênio retido na superfície do adsorvente. O volume de mesoporos é então obtido a partir da subtração entre o volume total de poros e o volume de microporos, o volume de nitrogênio líquido adsorvido a uma razão p/p_0 de 0,95 ($V_{0,95}$) é adotado como volume total de poros.

4.2.2 – Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH_{PCZ} foi feita com base no Método de Park e Regalbuto (1995), também conhecido como método dos 11 pontos (Hao *et al.*, 2004). O método consiste na preparação de soluções aquosas de $NaNO_3$ (0,1 mol/L) com concentrações iguais de adsorvente, e pH ajustado a diferentes valores na faixa de 2 a 12. O ajuste de pH foi realizado pela adição de ácido (HNO_3 0,1 mol/L) ou base ($NaOH$ 0,1 mol/L). O pH foi medido novamente após decorridas 24 horas do ensaio. Em posse dos valores de pH, é construído um gráfico do $pH_{inicial}$ em função do pH_{final} , de modo que, o pH_{PCZ} corresponde ao valor em que o pH_{final} iguala-se ao $pH_{inicial}$. O ensaio foi realizado em duplicata.

4.2.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica empregada para a identificação e análise de compostos químicos, fundamentada na absorção de radiação infravermelha. Essa técnica mede a interação entre substâncias químicas e a radiação infravermelha, que resulta em estiramentos e deformações, oferecendo dados relativos à estrutura molecular, às ligações químicas e à composição de uma substância (Skoog *et al.*, 2006).

Em relação aos materiais adsorventes analisados, objetivou-se a determinação dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões. A análise foi realizada no espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo 640-IR da marca Varian, com faixa de varredura de $600 - 4000\text{ cm}^{-1}$. A Refletância Total Atenuada (ATR) foi utilizada como método de amostragem.

4.2.4 – pH

O pH foi determinado a partir da aplicação da metodologia JIS (1992) adaptada por Cambuim (2009). Para a determinação do pH de cada carvão, 1,0 g de adsorvente foi adicionada a um erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida e submetida à ebulição por 5 min. Após o resfriamento da mistura, em condições de temperatura ambiente, adicionou-se mais 100 mL de água deionizada. Finalizado esse processo, o pH da suspensão foi medido com o uso de um pHmetro.

4.3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Ensaio de adsorção foram desenvolvidos empregando cada água de estudo, AE1 (água ultrapura enriquecida com BPS) e AE2 (água ultrapura enriquecida com BPA), e os três carvões ativados escolhidos com o intuito de avaliar a cinética de adsorção do BPS e do BPA e verificar o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos. Foram realizadas seis diferentes combinações com cada par água de estudo e carvão ativado:

1. AE1 + BETM
2. AE1 + COCO
3. AE1 + SIAL
4. AE2 + BETM
5. AE2 + COCO
6. AE2 + SIAL

A dose de cada carvão utilizada nos ensaios cinéticos foi definida a partir de ensaios preliminares. Nos ensaios preliminares, objetivou-se a definição de uma dose de carvão, a ser usada nos ensaios cinéticos, que proporcionasse a obtenção de concentrações residuais de cada contaminante nos instantes iniciais do processo adsorptivo, e, assim, obter um perfil de redução da concentração residual de cada contaminante que permitisse realizar o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos.

Os ensaios foram conduzidos em um agitador horizontal (Fanem 2540 Shaker), utilizando erlenmeyers de 500 mL, contendo 300 mL de cada água de estudo, sob temperatura aproximadamente constante (25°C) em uma sala climatizada, foi utilizado um termômetro para verificação da temperatura. Nos ensaios, foram utilizadas concentrações iniciais de BPS e BPA de 15 mg/L para cada carvão e cada água de estudo, os ensaios cinéticos foram realizados em duplicata.

Após o tempo de contato, o conteúdo de cada erlenmeyer foi filtrado em membranas de ésteres de celulose de 0,22 µm. Em seguida, alíquotas foram retiradas com o intuito de quantificar a concentração residual de bisfenol.

4.3.1 – Ensaio Cinético de Adsorção

Nos ensaios cinéticos, inicialmente adicionava-se uma alíquota de suspensão de carvão a 10 erlenmeyers de 500 mL contendo 300 mL das águas de estudo de forma a perfazer a dose definida de carvão ativado. As doses de cada carvão foram iguais a 30 mg/L, 50 mg/L e 30mg/L, respectivamente, para BETM, COCO e SIAL. Os erlenmeyers eram mantidos sob agitação por tempos de contato de 0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 180; 360; 720; e 1440 min.

Para os três carvões e as duas águas de estudo, os ensaios foram realizados em duplicata. A Figura 4.3 apresenta uma representação esquemática do ensaio cinético realizado para cada carvão e para cada água de estudo.

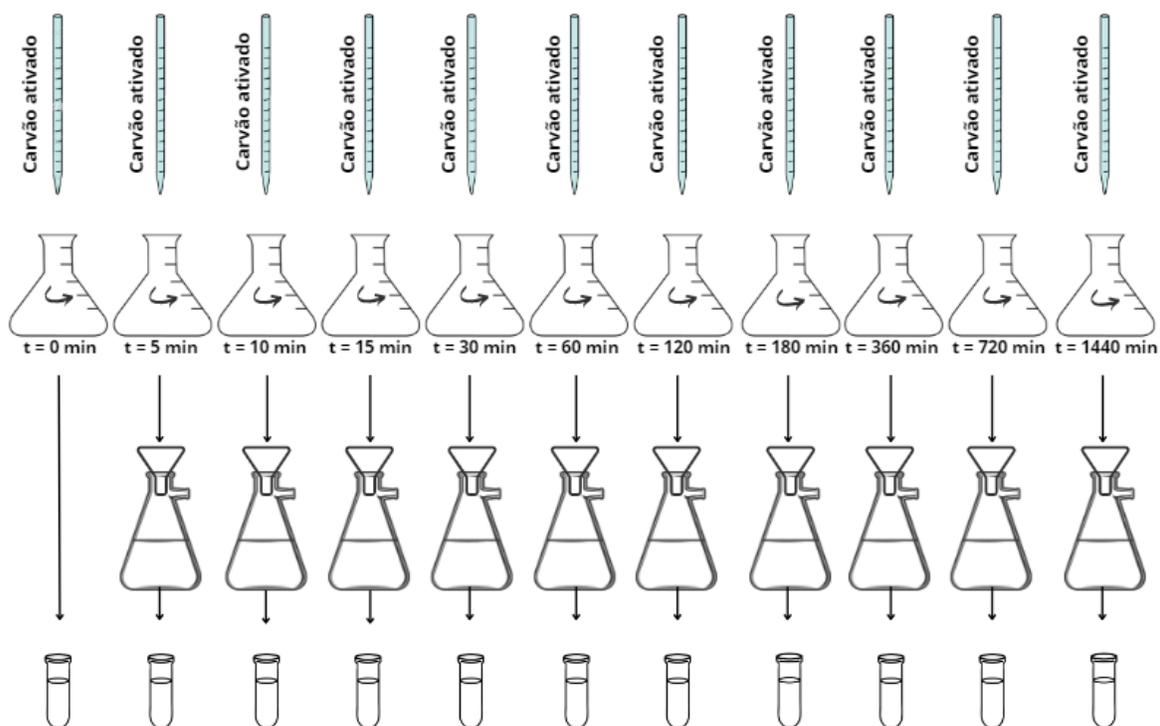


Figura 4.3 - Representação esquemática do ensaio de cinética de adsorção.

Fonte: (Elaborado pela autora)

Finalizados os ensaios cinéticos, foi verificado o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção assim como a etapa limitante do processo de adsorção. Além disso, a partir dos ensaios cinéticos foi definido o tempo de equilíbrio de adsorção para cada par água de estudo e carvão ativado, a ser adotado nos ensaios de adsorção na condição de equilíbrio.

4.3.2 – Ensaios de Adsorção no Equilíbrio

Como mencionado anteriormente, os ensaios de adsorção no equilíbrio foram realizados adotando-se o tempo de equilíbrio obtido nos ensaios de cinética de adsorção.

Nestes ensaios, alterou-se as doses dos carvões em cada Erlenmeyer. Na Tabela 4.1 são apresentadas as doses em mg/L utilizadas.

Tabela 4.1 - Doses de cada carvão ativado utilizadas nos ensaios de adsorção no equilíbrio

Fonte: (Elaborado pela autora)

Carvão Ativado	Águas de Estudo	
	AE1 (15 mg/L de BPS)	AE2 (15 mg/L de BPA)
BETM (mg/L)	10; 20; 30; 40; 50; 70 e 80	5; 10; 20; 30; 40; 50 e 70
COCO (mg/L)	20; 30; 40; 50; 70; 80; 90 e 100	20; 30; 40; 50; 70; 80; 90; 100 e 110
SIAL (mg/L)	20; 30; 40; 50; 70; 80 e 90	10; 20; 30; 40; 50; 70; 80; 90 e 100

A Figura 4.4 apresenta uma representação esquemática do ensaio de adsorção no equilíbrio realizado para cada par água de estudo e carvão ativado. Em que, t_{eq} é o tempo de equilíbrio e d1 a d8 são as diferentes concentrações de carvão ativado aplicadas.

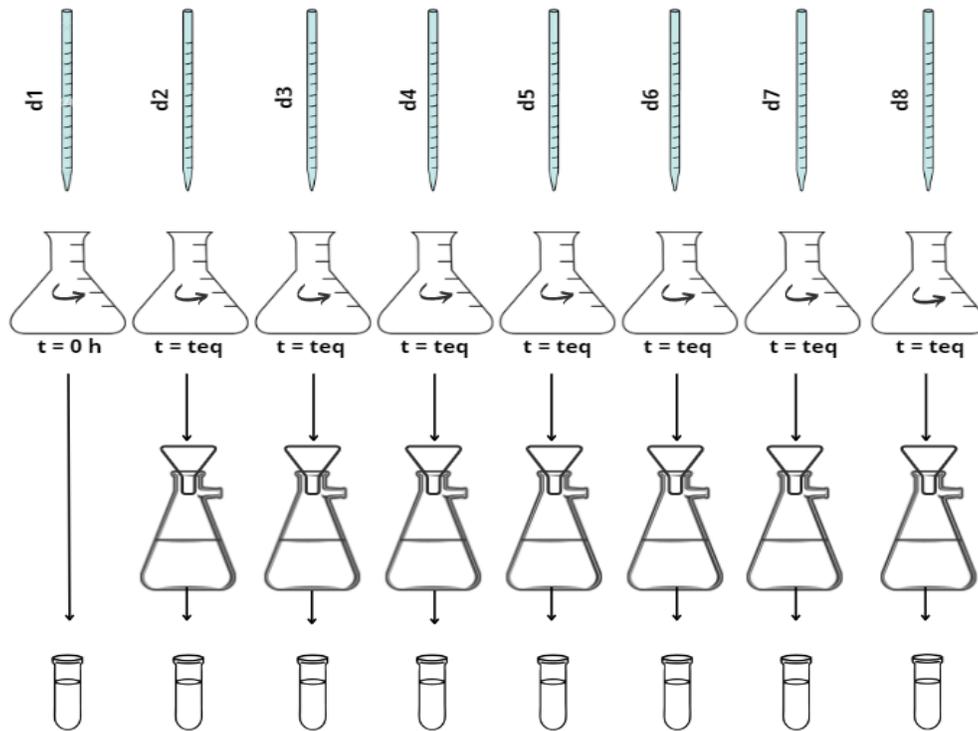


Figura 4.4 - Representação esquemática do ensaio de adsorção no equilíbrio

Fonte: (Elaborado pela autora)

Finalizados os ensaios de adsorção no equilíbrio, os dados experimentais foram avaliados em relação ao ajuste aos modelos matemáticos de isotermas (Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson), com o intuito de determinar as capacidades adsorptivas dos carvões utilizados.

5 - RESULTADOS E DICUSSÕES

A similaridade estrutural entre o BPS e o BPA pode sugerir que ambos bisfenóis apresentem comportamentos semelhantes durante o processo de adsorção em materiais adsorventes, como o carvão ativado. A avaliação da adsorção de ambos os compostos separadamente, permite a obtenção de informações sobre a eficiência do material adsorvente tanto na remoção do BPA que é o bisfenol que apresenta maior incidência nas matrizes aquosas como para o BPS, que se constitui como um dos bisfenóis que vem sendo utilizado em substituição ao BPA na fabricação de diferentes materiais de uso cotidiano.

Do ponto de vista prático, considerando que o BPA é um bisfenol amplamente estudado e monitorado em matrizes aquosas de interesse sanitário e ambiental, sua inclusão nos estudos de avaliação da remoção de outros bisfenóis pode servir como uma referência útil para validar os resultados obtidos para o BPS. Isso contribui para a robustez dos dados e a confiabilidade das conclusões alcançadas no âmbito do projeto. Além disso, a partir dos estudos de avaliação da adsorção de ambos bisfenóis é possível inferir sobre os materiais adsorventes que possuem eficácia para remover ambos contaminantes quando coocorrem em uma matriz aquosa.

Desta forma, a avaliação tanto da remoção de BPS quanto de BPA por adsorção enriquece o estudo do ponto de vista da abordagem científica, permitindo uma melhor compreensão da capacidade dos carvões ativados em remover bisfenóis da água. Essa estratégia pode levar a avanços significativos no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água mais eficientes e específicas para diferentes tipos de bisfenóis, contribuindo para a proteção da qualidade da água e, por consequência, para a saúde pública.

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos materiais adsorventes, à validação dos métodos analíticos para quantificação de BPS e de BPA, aos ensaios cinéticos de adsorção e aos ensaios de adsorção no equilíbrio. Assim, com o intuito de alcançar os objetivos propostos, inicialmente foi feita a caracterização dos materiais adsorventes a serem avaliados neste estudo.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

As caracterizações dos carvões ativados foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) e em outras instituições, e serão apresentadas e discutidas neste item.

Inicialmente, foi realizada a aquisição de 5 carvões ativados. Dentre esses foram escolhidos 3 carvões ativados para serem avaliados nos ensaios cinéticos de adsorção e nos ensaios de adsorção no equilíbrio. Considerando os diâmetros moleculares do BPS e do BPA, foram escolhidos carvões com maior volume de mesoporos e maior área superficial, produzidos a partir de matriz vegetal e mineral e que apresentassem características de acidez e basicidade divergentes para avaliar a influência dessa característica química na adsorção de BPS e BPA.

Foram caracterizados 2 carvões ativados granulares e 1 carvão ativado pulverizado. Sendo o carvão ativado pulverizado de origem vegetal adquirida da Sigma-Aldrich, e os carvões ativados granulares: um carvão de origem mineral (betuminoso) e um carvão ativado de origem vegetal (casca de coco). Os carvões ativados avaliados foram gentilmente disponibilizados por empresas. Na Tabela 5.1 são dispostos a origem de cada carvão.

Tabela 5.1 - Materiais adsorventes avaliados

Carvão ativado	Origem
Carvão ativado granular (BETM)	Mineral (betuminoso)
Carvão ativado granular (COCO)	Vegetal (casca de coco)
Carvão ativado pulverizado (SIAL)	Vegetal

5.1.1 – pH e Ponto de Carga Zero (pH_{Pcz})

pH

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de pH dos três carvões analisados. Observa-se que dois possuem caráter alcalino, BETM e COCO, enquanto um possui caráter ácido, SIAL. Os valores de pH dos carvões de origem betuminosa (BETM) e de casca de coco (COCO) foram bastante semelhantes, sendo que o COCO apresentou alcalinidade maior, com pH igual a 10,0. Em contrapartida, o carvão de origem vegetal (SIAL) apresentou acidez elevada.

Tabela 5.2 - Valores de pH e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) de cada carvão ativado analisado.

Parâmetro	BETM	COCO	SIAL
pH	9,6	10,0	3,67
pH_{PCZ}	9,06	9,97	3,08

De acordo com Moreno-Castilla *et al.* (2000), grupos éteres, pironas, amínicos, cromenos e cetonas podem contribuir para as propriedades básicas superficiais dos carvões ativados. Provavelmente, esses grupos funcionais podem estar presentes na superfície dos carvões ativados BETM e COCO. Por outro lado, grupos carboxílicos, fenóis, cetonas, lactonas e álcoois contribuem para a diminuição do pH, podendo estar presentes na superfície do carvão ativado SIAL. Visto que, o caráter ácido-base de um adsorvente se dará em função dos grupos funcionais presentes em sua superfície, podendo ser alterados pelo tipo de ativação, seja química ou física.

O betume é constituído por hidrocarbonetos, destacando-se em sua estrutura as ligações entre carbono (C) e hidrogênio (H). Em pesquisa conduzida por Zago (2010), foram estudados carvões ativados granulares derivados de betume ($pH = 8,4$) e de casca de coco ($pH = 9,2$), os resultados revelaram a presença de grupos funcionais como éteres, cetonas e ácidos carboxílicos na superfície desses materiais. O autor observou que os grupos éteres e cetonas predominaram na superfície dos adsorventes em relação aos ácidos carboxílicos, desempenhando um papel significativo no aumento do pH.

pH_{PCZ}

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes é essencial para compreender as características elétricas da superfície desses materiais e inferir sobre a capacidade de adsorção do adsorvato alvo no processo adsortivo. Quando as cargas do adsorvato e do adsorvente coincidem, há uma propensão à repulsão eletrostática. O pH_{PCZ} representa o valor de pH no qual a superfície do adsorvente possui carga neutra. Se o pH do meio for superior ao pH_{PCZ} , a carga superficial do material adsorvente torna-se negativa,

enquanto valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} resultam em carga de superfície do adsorvente positiva.

Na Tabela 5.2, observa-se que, dos três carvões analisados, com BETM e COCO é possível desenvolver o processo adsorptivo em matriz aquosa empregando uma larga faixa de pH, em que ambos os carvões estudados apresentarão carga superficial positiva.

Quando o processo de adsorção é realizado em uma faixa adequada de pH do meio, podem ser favorecidas as interações eletrostáticas entre o composto bisfenólico e os carvões ativados, aumentando a capacidade adsorptiva desses materiais.

Por outro lado, quando se consideram os valores de pK_a de BPS e BPA, 8 e 9,6, respectivamente, e sabendo que o pK_a de uma substância química representa o valor de pH do meio no qual a substância ocorre, em equilíbrio, em sua forma não ionizada e em forma ionizada, é possível inferir que em meio aquoso, com pH próximo a 7,0, o BPS e o BPA estarão predominantemente em suas formas não ionizadas. Desta forma, as interações eletrostáticas entre os bisfenóis e os carvões ativados podem não ser predominantes no processo de adsorção.

5.1.2 – Análise textural BET e distribuição do volume de poros

A determinação da área superficial específica dos adsorventes é crucial, pois a eficiência de remoção de micropoluentes é influenciada pela capacidade de preenchimento ou aproveitamento dos sítios ativos disponíveis na área superficial do adsorvente.

O volume de microporos e mesoporos, por sua vez, não apenas proporciona informações sobre a estrutura do carvão ativado, mas também oferece uma indicação da propensão de um composto a acessar os poros do material adsorvente em função de sua dimensão molecular.

Na Tabela 5.3, estão dispostos os valores de área superficial específica BET e os volumes de microporos e mesoporos obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Tabela 5.3 - Características texturais dos carvões ativados.

Adsorvente	Área superficial BET (m ² /g)	V _{0,95} (cm ³ /g)	VOLUME de microporos (cm ³ /g)	VOLUME de mesoporos (cm ³ /g)
BETM	880	0,473	0,397	0,076
COCO	673	0,345	0,314	0,031
SIAL	1397	1,054	0,632	0,423

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂, obtidas durante a análise textural dos carvões ativados avaliadas, estão representadas na Figura 5.1.

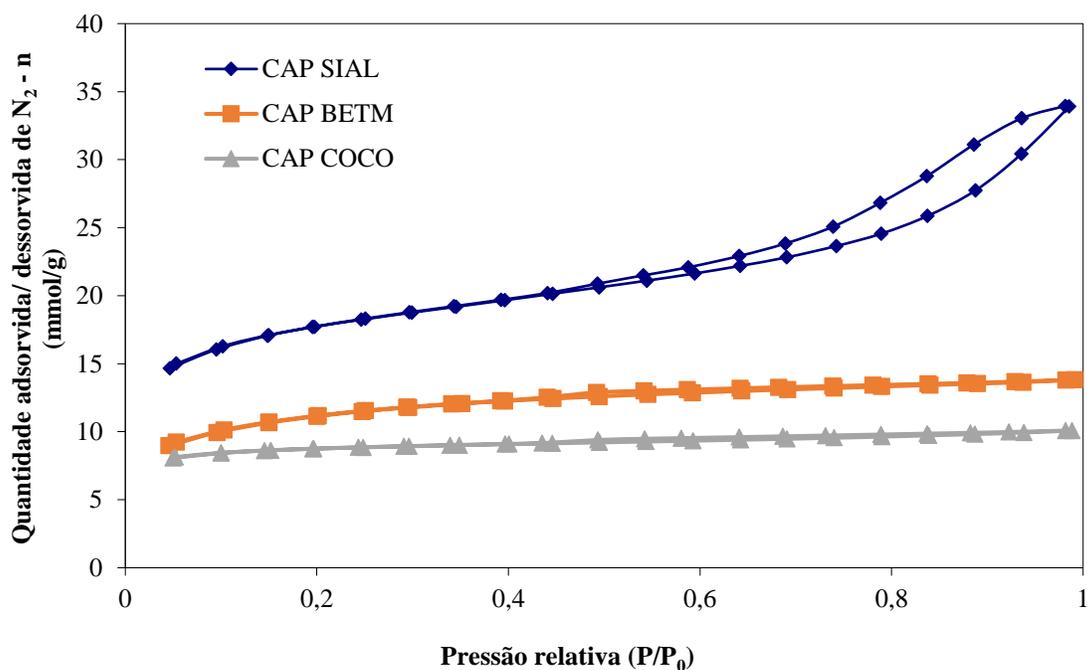


Figura 5.1 - Isotermas de adsorção de N₂ para os carvões analisados

De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma do carvão ativado SIAL pode ser interpretada como uma combinação das isotermas do tipo I(b) e IV, comuns em adsorventes microporosos e mesoporosos, respectivamente (Thommes *et al*, 2015). As isotermas do tipo I(b) são caracterizadas por altas taxas de adsorção de N₂ em baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,05$) devido ao preenchimento de ultramicroporos em razão da sobreposição dos

potenciais de adsorção das paredes adjacentes dos poros, que são muito próximas. Além disso, a presença de um “joelho” largo na curva é resultado do preenchimento de supermicroporos. As isotermas do tipo IV mostram um aumento contínuo na adsorção até próximo à saturação, inicialmente devido à formação de várias camadas adsorvidas e, posteriormente, em pressões mais altas, devido ao preenchimento de mesoporos por capilaridade (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

A presença de mesoporos no carvão ativado SIAL é confirmada pela observação de um loop de histerese, no qual, em pressões relativas mais altas, acima de $p/p_0 = 0,6$, a quantidade adsorvida durante a dessorção é maior do que durante a adsorção. De acordo com a classificação da IUPAC, o laço de histerese observado tem características intermediárias entre os padrões H3 e H4, típicos de carvões com poros do tipo fenda (Thommes *et al*, 2015). Por outro lado, as isotermas dos carvões ativados BETM e COCO apresentam características mais semelhantes ao tipo I(b), sugerindo uma predominância de ultramicroporos e supermicroporos.

O carvão SIAL apresenta volume de mesoporos 82% superior ao carvão BETM e 93% superior ao carvão COCO. Em relação à área superficial específica, o carvão SIAL apresenta área superficial específica 37% superior ao carvão BETM e 52% superior ao carvão COCO, correspondendo a um volume de microporos também superior aos carvões BETM e COCO.

Considerando os diâmetros moleculares do BPS (0,625 nm) e do BPA (1,068 nm), dispostos na Tabela 3.7, espera-se que carvões mais mesoporosos possuam maior eficiência de remoção desses compostos, visto que o tamanho dos mesoporos variam entre 2 e 50 nm.

5.1.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 5.2 estão representados os espectros de infravermelho obtidos para cada carvão ativado. Os espectros de infravermelho foram interpretados qualitativamente com base nos valores das frequências vibracionais, expressos em números de onda em cm^{-1} , assim como descrito por Lopes e Fascio (2004).

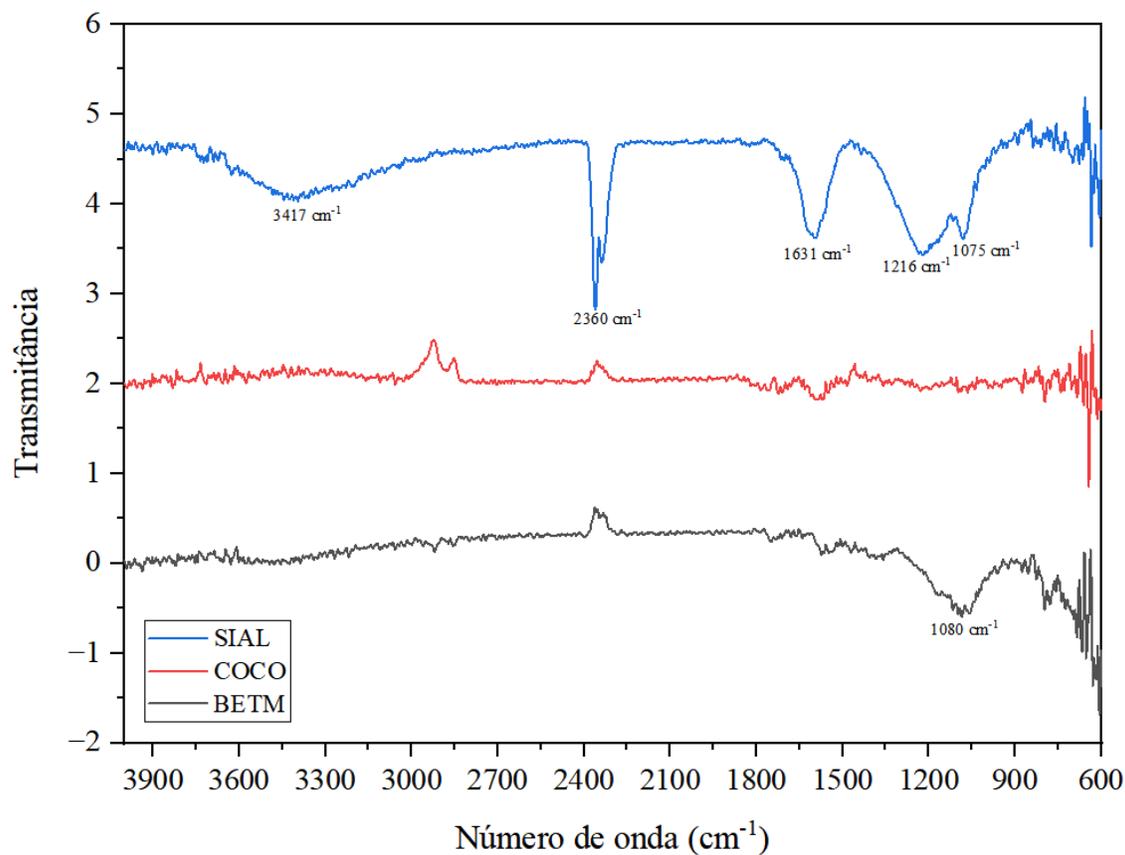


Figura 5.2 - Espectros de infravermelho obtidos para cada carvão ativado por meio da análise FTIR.

No espectro do carvão SIAL, um estiramento F (forte) de absorção a 1631 cm^{-1} (C=O) juntamente com o estiramento L (largo) de absorção a 3417 cm^{-1} (O-H) indicam a presença da função álcool carboxílico. Os grupos funcionais carboxílicos, fenóis, lactonas e álcoois intensificam o caráter hidrofílico do carvão, o que diminui o pH (Moreno-Castilla *et al.*, 2000). Observa-se um estiramento f-m (fraco a médio) de absorção a 2360 cm^{-1} que indica a presença do grupo tiol (S-H). Os grupos tíóis apresentam pKa entre 9 e 10, o que intensifica o caráter ácido desse adsorvente (Clayden *et al.*, 2012). As absorções em 1216 cm^{-1} (C-O), 3417 cm^{-1} (O-H) e 1075 cm^{-1} são compatíveis com a função álcool primário.

Para os carvões BETM e COCO, observa-se a ausência de absorção entre 1820 e 1630 cm^{-1} excluindo-se a possibilidade de existência de qualquer função carbonila (C=O).

No espectro do carvão BETM, observa-se um estiramento F (forte) de absorção a 1080 cm^{-1} (C-O) que indica a presença da função éter. Grupos éteres, pironas e cromenos contribuem para as propriedades básicas superficiais (Moreno-Castilla *et al.*, 2000).

As absorções de maior intensidade foram observadas de forma significativa apenas no carvão ativado SIAL, apresentando uma intensidade mais baixa nos demais carvões. Sugere-se que a presença dos grupos funcionais relatados seja maior na superfície do carvão SIAL comparado aos carvões BETM e COCO, principalmente em relação ao espectro do carvão COCO que praticamente não apresentou estiramentos detectáveis.

5.2 – VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos para a determinação de Bisfenol S (BPS) e Bisfenol A (BPA) em água ultrapura utilizando espectrofotometria UV-VIS foram validados em consonância com o Guia de Laboratório para Validação de Métodos Analíticos da Eurachem (Magnusson e Örnemark, 2014). Em comprimento de onda de 275 nm para BPS e 277 nm para BPA.

A faixa de concentração utilizada nos métodos analíticos variou de 0,5 a 20 mg/L para cada bisfenol. Para efetuar a quantificação dos bisfenóis, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS (Hach, modelo DR-5000) como instrumento de medição. Foram analisadas as seguintes características de desempenho: faixa de trabalho e linearidade; seletividade; limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ) e exatidão.

5.2.1 – Faixa de trabalho e Linearidade

O intervalo de concentração em que o método fornece resultados com uma incerteza aceitável é conhecido como faixa de trabalho e linearidade (Bardwick, 2019). Como critério de linearidade foi utilizado o coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99.

Nas Figuras 5.3 e 5.4 estão apresentados os gráficos relativos à faixa de concentração definida, em que C_m é a concentração de bisfenol medida pelo espectrofotômetro e C_e é a concentração esperada do padrão de bisfenol.

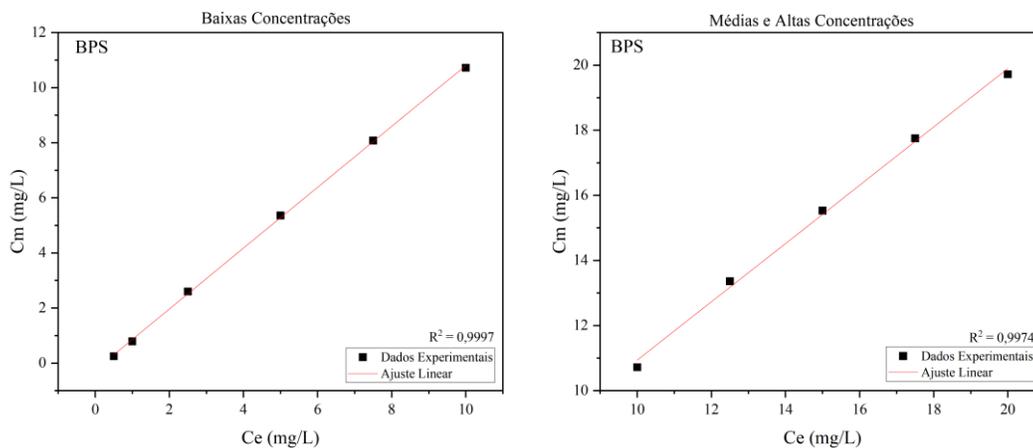


Figura 5.3 - Faixa de trabalho e linearidade para o método analítico de quantificação de BPS empregando espectrofotometria UV-VIS em comprimento de onda de 275 nm

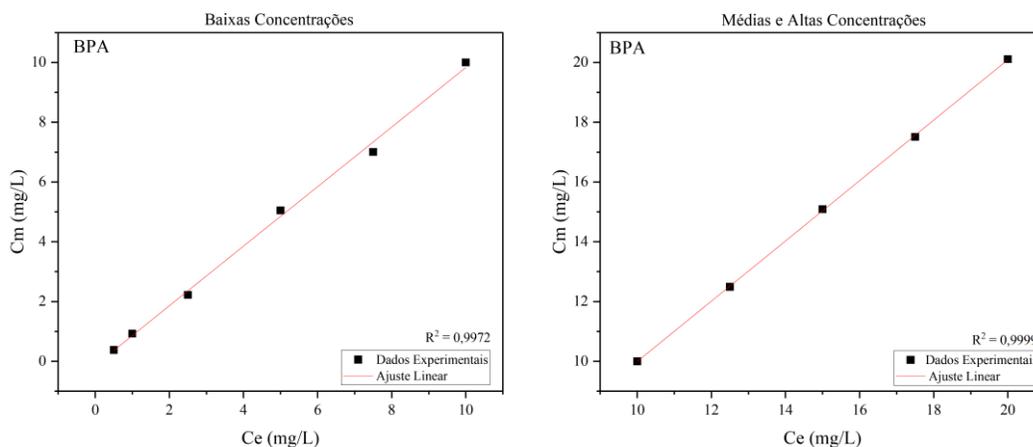


Figura 5.4 - Faixa de trabalho e linearidade para o método analíticos de quantificação de BPA empregando espectrofotometria UV-VIS em comprimento de onda de 277 nm

Observa-se que para o método analítico de quantificação de BPS, tanto para faixa de baixas concentrações ($R^2= 0,9997$) como para a faixa de médias e altas concentrações ($R^2= 0,9974$), cumpre-se o critério estabelecido por Bardwick (2019) em que o R^2 deve ser maior que 0,99. Para o método analítico de quantificação de BPA, ao ajuste linear à faixa de baixas

concentrações forneceu $R^2 = 0,9972$ e à faixa de médias e altas concentrações forneceu $R^2 = 0,9999$.

Desta forma, a partir da obtenção dos coeficientes de determinação (R^2) para cada faixa de concentração de cada método, assume-se que os métodos podem ser utilizados no intervalo especificado (0,5 a 20 mg/L).

5.2.2 – Seletividade

Entende-se por seletividade a capacidade de um método em responder apenas ao(s) analito(s) alvo na presença de outros componentes que se espera que estejam presentes na matriz analisada (Bardwick, 2019). Os testes de seletividade têm como objetivo demonstrar que outros componentes que possam estar presentes na matriz não afetam os resultados da medição.

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 estão apresentados os valores de concentração, das três leituras realizadas e média dessas leituras, obtidos nos testes de seletividade de ambos bisfenóis.

Tabela 5.4 - Valores de concentração de BPS obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de BPS.

	Método BPS			
	[BPS] ₁ (mg/L)	[BPS] ₂ (mg/L)	[BPS] ₃ (mg/L)	$\overline{[BPS]}$ (mg/L)
Amostra 1 (sem BPS)	0,02	0,02	0,02	0,02
Amostra 2 (com BPS - 10 mg/L)	12,69	12,71	12,73	12,71

Os testes de seletividade indicam que o método analítico para quantificação de BPS confirma a identidade do analito. No entanto, quando submetido a interferências, sua capacidade de medir o analito isoladamente é diminuída, pois as interferências presentes no meio proporcionaram um aumento de aproximadamente 2,71 mg/L na concentração medida de BPS.

Tabela 5.5 - Valores de concentração obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de BPA.

Método BPA				
	[BPA] ₁ (mg/L)	[BPA] ₂ (mg/L)	[BPA] ₃ (mg/L)	$\overline{[BPA]}$ (mg/L)
Amostra 1 (sem BPA)	0,00	0,00	0,00	0,00
Amostra 2 (com BPA - 10 mg/L)	9,99	10,0	10,01	10,00

Como pode ser evidenciado, o método analítico de quantificação de BPA confirmou a identidade do analito, e, quando submetido às interferências, sua capacidade de medir o analito isoladamente não é prejudicada.

5.2.3 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Limite de detecção é a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo método analítico em um nível de confiança definido (Bardwick, 2019).

Nas Tabelas 5.6 e 5.7 estão dispostos os resultados obtidos para a concentração média de BPS e BPA, assim como os limites de detecção e quantificação para os métodos de BPS e BPA.

Tabela 5.6 – Limite de quantificação e Limite de detecção obtidos na quantificação de BPS por espectrofotometria UV-VIS em matriz de água ultrapura.

Método BPS							
Amostra	$\overline{[BPS]}$ (mg/L)	S ₀	S' ₀	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	α (p < 0,05)	Valor de p
1	0,27						
2	0,25						
3	0,29						
4	0,29						
5	0,27	0,23	0,074	0,22	0,74	ns	0,985
6	0,26						
7	0,26						
8	0,25						
9	0,27						
10	0,26						

ns: sem diferença significativa; $\overline{[BPS]}$: concentração média de BPS após 3 leituras; S_0 : desvio padrão; S'_0 : desvio padrão corrigido; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; α : significância.

Tabela 5.7 - Limite de quantificação e Limite de detecção obtidos na quantificação de BPA por espectrofotometria UV-VIS em matriz de água ultrapura.

Amostra	Método BPA						Valor de p
	$\overline{[BPA]}$ (mg/L)	S_0	S'_0	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	α (p< 0,05)	
1	0,33						
2	0,36						
3	0,37						
4	0,36						
5	0,36	0,14	0,043	0,13	0,43	ns	0,337
6	0,35						
7	0,38						
8	0,40						
9	0,37						
10	0,37						

ns: sem diferença significativa; $\overline{[BPA]}$: concentração média de BPA após 3 leituras; S_0 : desvio padrão; S'_0 : desvio padrão corrigido; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; α : significância.

Os resultados foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), com nível de significância (α) de 0,05. O nível de significância define o grau de confiança necessário para rejeitar um teste estatístico. Se o valor de p obtido no teste estatístico for menor ou igual a 0,05, considera-se o resultado estatisticamente significativo, e o teste estatístico é rejeitado com 95% de confiança. Caso o valor de p seja maior que 0,05, considera-se o resultado sem diferença significativa, e o teste estatístico é aceito com 95% de confiança.

Como pode ser evidenciado, para ambos os métodos, a análise de variância apontou não haver diferenças significativas, visto que o valor de p é maior que 0,05.

5.2.4 – Exatidão

A exatidão (b) é a diferença entre a média dos resultados de medição e um valor de referência. Define-se como aceitável o viés de $\pm 20\%$ em termos da recuperação aparente (R), em que R

é a razão entre a média dos valores de concentração do analito obtidos na análise da amostra e o valor de concentração de referência (Bardwick, 2019).

Nas Tabelas 5.8 e 5.9 estão dispostos os resultados obtidos para a concentração média dos bisfenóis em cada amostra, assim como a recuperação aparente e a exatidão dos métodos analíticos de quantificação de BPS e BPA.

Tabela 5.8 – Exatidão obtida para o método de quantificação de BPS.

Método BPS					
x_{ref} (mg/L)	\bar{x} (mg/L)	R (%)	b (%)	α (p < 0,05)	Valor de p
5	5,27	105,4	5,4	ns	0,945
15	15,54	103,6	3,6	ns	0,972

ns: sem diferença significativa

Tabela 5.9 - Exatidão obtida para o método de quantificação de BPS.

Método BPA					
x_{ref} (mg/L)	\bar{x} (mg/L)	R (%)	b (%)	α (p < 0,05)	Valor de p
5	5,06	101,3	1,27	ns	0,433
15	15,08	100,6	0,57	ns	0,800

ns: sem diferença significativa

Observa-se que o critério de aceite, $\pm 20\%$ de exatidão, foi atendido para ambos os métodos. Os resultados foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), com significância (α) de 0,05. Para ambos os métodos, a análise de variância apontou não haver diferenças significativas, visto que o valor de p é maior que 0,05.

Com base nos resultados obtidos, o método demonstrou ser válido para a quantificação de bisfenol S (BPS) e bisfenol A (BPA) em uma faixa de concentrações específica, 0,74 a 20 mg/L para BPS e 0,43 a 20 mg/L para BPA. Sendo detectáveis níveis de no mínimo 0,22 mg/L de BPS e 0,13 mg/L de BPA. Os métodos são válidos para matriz de água ultrapura, entretanto, quando a seletividade do método analítico de quantificação de BPA foi testada, observou-se que as interferências presentes na matriz de água bruta filtrada do Lago Paranoá

- DF não afetaram a capacidade do método em quantificar BPA isoladamente, indicando que possivelmente esse método possa ser utilizado para análises de matrizes de água superficial e tratada.

Apesar da validade, os métodos analíticos podem ser limitados por suas sensibilidades em detectar concentrações baixas de BPS e BPA, especialmente em ambientes com níveis de contaminação reduzidos. Portanto, é importante realizar uma avaliação cuidadosa das condições de amostragem e análise, além de considerar possíveis interferências, para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos de ambos os métodos analíticos.

5.3 – ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 – Determinação do Tempo de Equilíbrio de Adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em duplicata e foram submetidos a 24 horas de duração. O procedimento descrito no item 4.3 foi utilizado para a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção para BPS e BPA em cada um dos carvões estudados. Para a verificação da concentração residual dos bisfenóis, as amostras de água tratada foram coletadas nos seguintes tempos de contato: 0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 180; 360; 720; e 1440 min. Os perfis de variação do valor médio residual de cada bisfenol (C/C_0) ao longo do tempo obtido para cada carvão utilizado (BETM, COCO e SIAL) são exibidos nas Figuras 5.5 e 5.6.

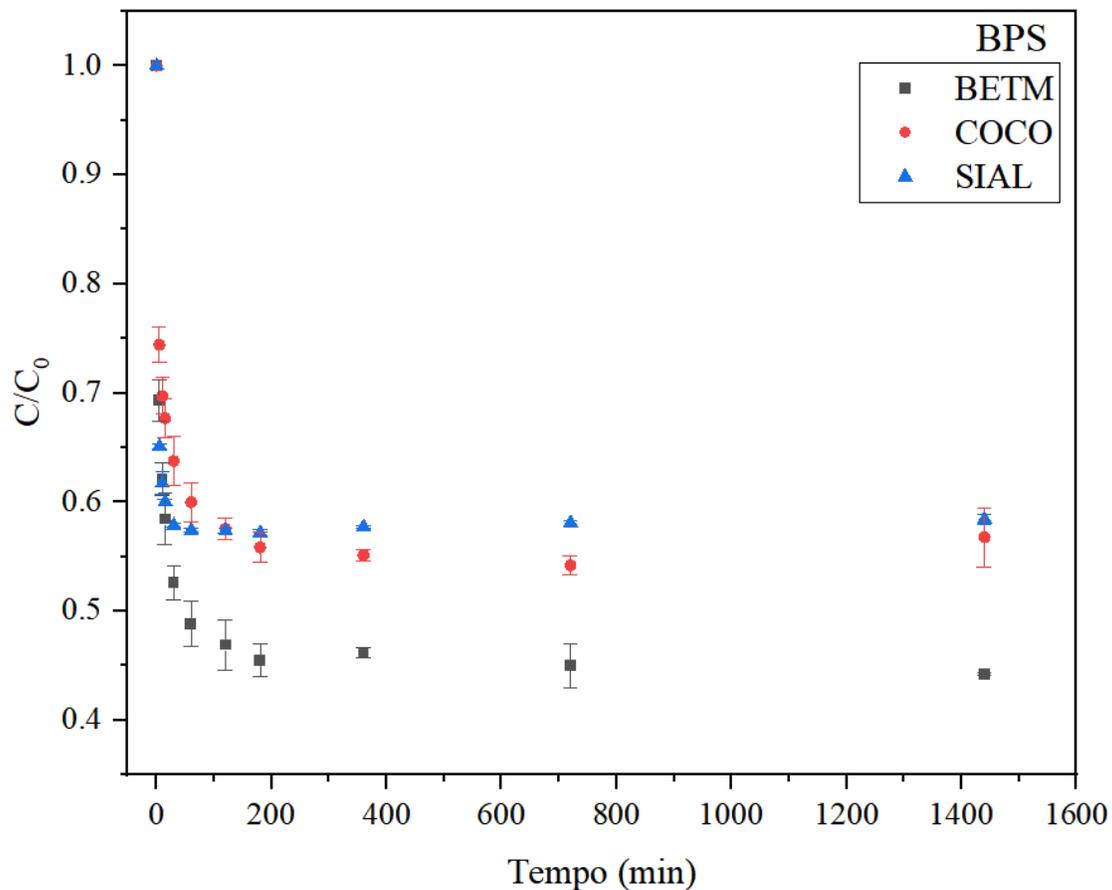


Figura 5.5 – Perfil temporal de variação da fração residual (C/C_0) de Bisfenol S no ensaio cinético de adsorção. C_0 é a concentração inicial de BPS (15 mg/L). C é a concentração de BPS em um determinado tempo. Dose de carvão aplicada: BETM (30mg/L), COCO (50 mg/L) e SIAL (30 mg/L).

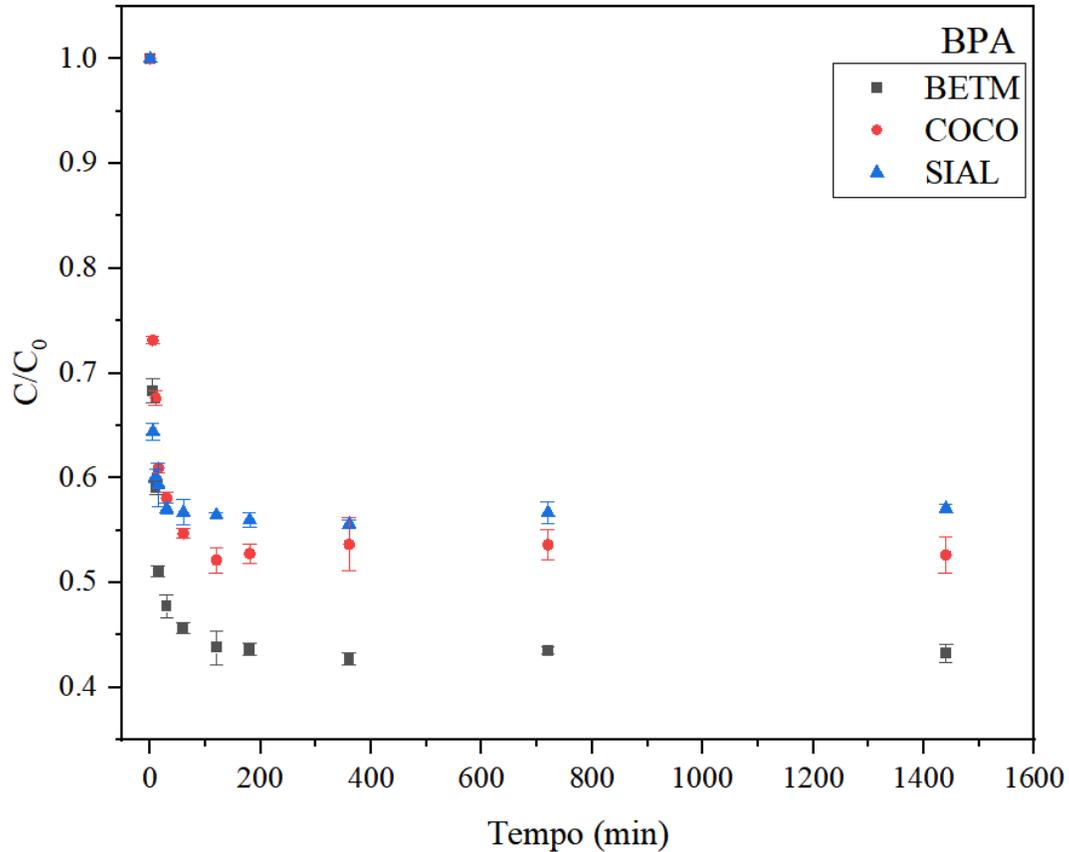


Figura 5.6 - Perfil temporal de variação da fração residual (C/C_0) de Bisfenol A no ensaio cinético de adsorção. C_0 é a concentração inicial de BPA (15 mg/L). C é a concentração de BPA em um determinado tempo. Dose de carvão aplicada: BETM (30mg/L), COCO (50 mg/L) e SIAL (30 mg/L).

O comportamento típico do perfil de concentração, que representa a variação da concentração de adsorvato no meio em função do tempo, foi observado em todos os carvões. É possível notar que, nos primeiros minutos de contato (30 min), os carvões apresentaram remoção tanto de BPS como de BPA superior a 40 %, e o equilíbrio de adsorção para todos os carvões foi alcançado em um tempo de 120 min (2 horas). Dessa forma, esse tempo foi definido como o tempo de equilíbrio a ser adotado nos ensaios de adsorção no equilíbrio para a obtenção das isotermas de adsorção.

5.3.2 – Aplicação dos Modelos Cinéticos de Adsorção

Os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem com o intuito de se obter o modelo matemático da taxa de adsorção. Além disso, foi verificado o ajuste dos dados experimentais aos modelos de difusão intrapartícula e Boyd buscando avaliar o mecanismo cinético determinante no processo de adsorção de cada contaminante alvo. As formas não lineares dos modelos foram utilizadas no ajuste dos dados experimentais, visto que, segundo Lin e Wang (2009), essas formas apresentam melhores ajustes dos dados cinéticos aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem comparadas às formas lineares, pois evitam distorções nos valores dos parâmetros cinéticos.

Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 são ilustrados os dados experimentais dos ensaios de BPS e BPA para cada carvão ativado (BETM, COCO e SIAL), assim como seus respectivos ajustes aos modelos cinéticos avaliados.

Tabela 5.10 - Parâmetros cinéticos obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Modelo Cinético	Parâmetro	BPS			BPA		
		BETM	COCO	SIAL	BETM	COCO	SIAL
Pseudoprimeira Ordem (PFO)	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	351,23	133,24	204,21	300,80	120,84	237,41
	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	341,42 ± 8,00	133,62 ± 5,01	202,80 ± 1,27	297,12 ± 2,87	117,34 ± 2,47	231,63 ± 3,54
	k_1 (min ⁻¹)	0,1102 ± 1,25x10 ⁻²	0,1119 ± 2,04x10 ⁻²	0,4314 ± 3,30x10 ⁻²	0,1474 ± 7,6x10 ⁻³	0,1499 ± 1,6x10 ⁻⁴	0,2927 ± 3,65x10 ⁻²
	R ²	0,9685	0,9205	0,9967	0,9940	0,9713	0,9816
	SQR	37,71	14,85	1,24	5,15	3,82	8,97
	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	351,23	133,24	204,21	300,80	120,84	237,41
Pseudossegunda Ordem (PSO)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	356,80 ± 2,93	140,70 ± 3,03	205,57 ± 0,71	307,51 ± 2,96	121,84 ± 1,09	237,84 ± 1,33

Modelo Cinético	Parâmetro	BPS			BPA		
		BETM	COCO	SIAL	BETM	COCO	SIAL
	k_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	5,11x10 ⁻⁴ ± 3,00x10 ⁻⁵	1,24x10 ⁻³ ± 1,87x10 ⁻⁴	7,45x10 ⁻³ ± 6,42x10 ⁻⁴	8,86x10 ⁻⁴ ± 7,10x10 ⁻⁵	2,22x10 ⁻³ ± 1,65x10 ⁻⁴	2,84x10 ⁻³ ± 2,17x10 ⁻⁴
	R ²	0,9968	0,9785	0,9992	0,9951	0,9958	0,9981
	SQR	0,42	0,45	0,28	0,41	0,56	0,95

q_e (exp): massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio obtida experimentalmente; q_e (calc): massa calculada adsorvida de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio; R²: coeficiente de determinação; k_1 : constante da taxa de adsorção do modelo de PFO; k_2 : constante da taxa de adsorção do modelo de PSO; SQR: soma dos quadrados dos resíduos.

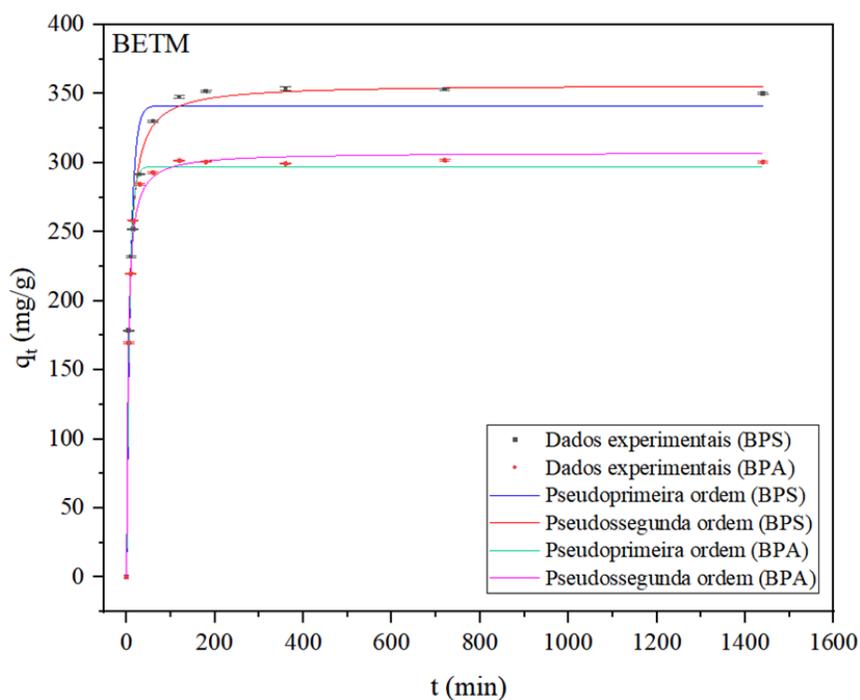


Figura 5.7 - Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudoprima e pseudosegunda ordem para BPS e BPA no carvão ativado BETM (concentração inicial de BPS = 15mg/L; concentração de carvão BETM = 30 mg/L; temperatura \cong 25 °C)

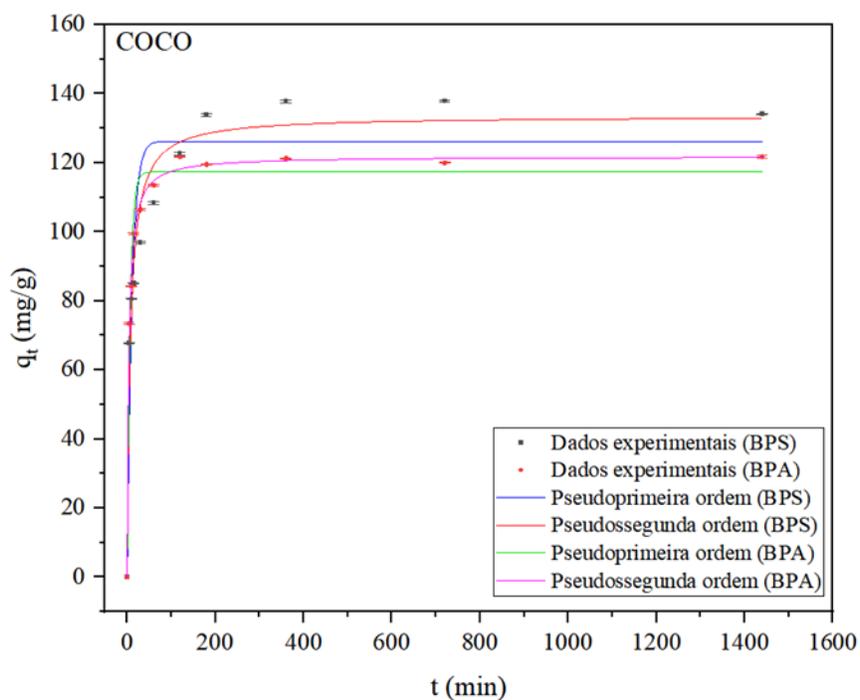


Figura 5.8 - Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudosseguada ordem para BPS e BPA no carvão ativado COCO (concentração inicial de BPS = 15mg/L; concentração de carvão COCO = 50 mg/L; temperatura \cong 25 °C)

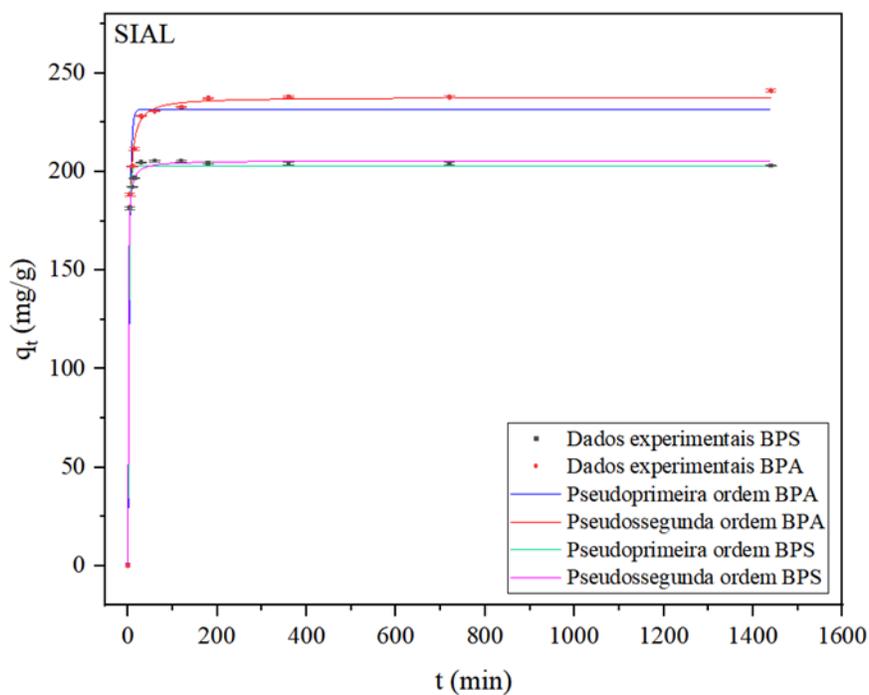


Figura 5.9 - Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudosseguada ordem para BPS e BPA no carvão ativado SIAL (concentração inicial de BPS = 15mg/L; concentração de carvão SIAL = 30 mg/L; temperatura \cong 25 °C)

O coeficiente de determinação (R^2), para os dois bisfenóis, obtido no ajuste dos dados cinéticos ao modelo de pseudoprimeira ordem para os três adsorventes foi relativamente alto, mas observa-se diferenças entre as capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e) experimentais e calculadas, o que se confirma a partir do desvio padrão associado a cada valor de q_e e dos altos valores de SQR (soma dos quadrados dos resíduos), que representa as distâncias quadráticas entre os valores experimentais observados e seus valores ajustados ao modelo. Em contrapartida, os dados experimentais apresentaram um bom ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem com $R^2 \geq 0,99$ e menores valores de SQR para praticamente todos os pares bisfenol e carvão ativado. As massas adsorvidas de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, q_e (calc), calculada pelo modelo de pseudossegunda ordem, para BPS e BPA, possuem menor desvio padrão, aproximando-se das capacidades de adsorção no equilíbrio experimentais. Logo, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudossegunda ordem. Como o modelo cinético de pseudossegunda ordem é baseado na suposição de que a quimissorção é predominante nos sítios de adsorção dos carvões (Ho e MacKay, 1999), infere-se que as interações superficiais entre o adsorvato e o adsorvente envolvem o compartilhamento ou troca de elétrons.

A constante de taxa de adsorção do contaminante do modelo de pseudossegunda ordem (k_2) indica a velocidade com que a adsorção está ocorrendo, k_2 foi diferente para os três adsorventes. O carvão ativado SIAL apresentou maiores taxas de adsorção, de BPS e BPA, comparado aos carvões BETM e COCO. O carvão BETM apresentou as menores taxas de adsorção tanto de BPS como de BPA. Logo, infere-se que o carvão SIAL possibilita adsorção mais rápida de bisfenóis, enquanto o carvão BETM proporciona adsorção mais lenta de bisfenóis. Geralmente, a determinação experimental da constante de taxa é importante para entender e modelar adequadamente o processo de adsorção e para otimizar as condições de operação em aplicações práticas.

Em estudos recentes sobre adsorção de BPS em carvões ativados em matriz de água ultrapura, foi verificado que os dados cinéticos experimentais se ajustam adequadamente ao modelo cinético de pseudossegunda ordem como apresentado na Tabela 5.11 (Li *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2020; Shao *et al.*, 2022; Aziz *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2020; Couto *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021). Assim como observado no presente estudo,

nos referidos estudos, os ajustes aos dados experimentais utilizando o modelo cinético de pseudoprimera ordem resultaram em coeficientes de determinação menores, indicativos de ajuste pouco adequado a esse modelo cinético. Desta forma, o comportamento cinético do processo de adsorção de bisfenol nos carvões ativados estudados no presente estudo é similar ao encontrado nesses estudos.

Na Tabela 5.11 é possível verificar que a constante de taxa atribuída ao carvão SIAL apresentou o maior valor entre os carvões avaliados, indicando a maior velocidade de taxa no processo de adsorção de BPS.

Tabela 5.11 - Comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos neste estudo e em outros estudos de adsorção de BPS em diferentes carvões ativados.

Modelo	Adsorvente	k_2 (mg.g ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (exp) (mg.g ⁻¹)	q_e (calc) (mg.g ⁻¹)	R ²	Referência
Pseudossegunda ordem	CCAC	3,74x10 ⁻³	181,98	182,13	0,9954	Zhang <i>et al.</i> (2020)
	PAC C	1,3x10 ⁻⁶	52,2	55,00	0,9900	Couto <i>et al.</i> , (2020)
	ACSG	1,12x10 ⁻³	338	334,33	0,9996	Shao <i>et al.</i> (2022)
	BETM	5,11x10 ⁻⁴	351,23	356,80	0,9968	Esse estudo
	COCO	1,24x10 ⁻³	133,24	140,70	0,9785	Esse estudo
	SIAL	7,45x10 ⁻³	204,21	205,57	0,9992	Esse estudo

Vale ressaltar que é importante a aplicação dos modelos cinéticos a fim de prever a taxa na qual o contaminante é removido no tratamento de água para que seja possível efetuar o dimensionamento de unidades como tanques de contato quando se opta pela aplicação do carvão ativado na forma pulverizada no sistema de tratamento de água.

Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de difusão intrapartícula de Weber-Morris e de Boyd. Nas Figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 são ilustrados os dados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção de BPS e BPA empregando cada carvão ativado (BETM, COCO e SIAL), assim como seus respectivos ajustes aos modelos cinéticos.

Tabela 5.12 - Parâmetros cinéticos obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de Weber-Morris e Boyd.

Modelo Cinético	Parâmetro	BPS			BPA		
		BETM	COCO	SIAL	BETM	COCO	SIAL
Difusão Intrapartícula de Weber-Morris	C ₁	2,71 ±	2,00 ±	0,00	5,80 ±	4,42 ±	0,00
		11,32	8,37		11,17	8,76	
	k _{p1} (mg/g/√min)	74,56 ±	26,35 ±	81,13	67,33 ±	25,83 ±	84,28
		5,06	3,74		4,08	3,20	
	R ² ₁	0,9954	0,9802	1	0,9927	0,9702	1
	C ₂	197,39 ±	66,30 ±	177,71 ±	229,16 ±	88,60 ±	163,15 ±
		17,57	1,99	5,84	20,92	1,86	3,34
	k _{p2} (mg/g/√min)	14,94 ±	5,14 ±	4,09 ±	8,65 ±	3,09 ±	12,08 ±
		2,56	0,24	1,19	3,54	0,25	0,86
	R ² ₂	0,9189	0,9914	0,7971	0,8568	0,9873	0,9899
	C ₃	350,56	136,36 ±	205,86 ±	296,78 ±	120,36 ±	229,02 ±
			3,86	0,35	2,84	1,28	1,74
k _{p3} (mg/g/√min)	0,03 ±	-0,02 ±	-0,08 ±	0,14 ±	0,02 ±	0,35 ±	
	0,13	0,15	0,02	0,13	0,05	0,09	
R ² ₃	0,0213	0,0075	0,8436	0,2259	0,0527	0,7752	
Boyd	Coef. angular (B)	0,03 ±	0,01 ±	0,01 ±	0,05 ±	0,03 ±	0,03 ±
		9,0x10 ⁻⁴	6,0x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻³	8,9x10 ⁻³	4,9x10 ⁻³	5,3x10 ⁻³
	Coef. linear	0,28 ±	0,33 ±	2,57 ±	0,49 ±	0,52 ±	1,11 ±
		4,9x10 ⁻²	3,3x10 ⁻²	0,89	0,28	0,15	0,46
R ²	0,9972	0,9936	0,8285	0,9075	0,9312	0,8805	

k_{p1}: constante de taxa de difusão intrapartícula do estágio 1; C₁: constante de difusão intrapartícula do estágio 1; R²₁: coeficiente de determinação do estágio 1; k_{p2}: constante de taxa de difusão intrapartícula do estágio 2; C₂: constante de difusão intrapartícula do estágio 2; R²₂: coeficiente de determinação do estágio 2; k_{p3}: constante de taxa de difusão intrapartícula do estágio 3; C₃: constante

de difusão intrapartícula do estágio 3; R^2_3 : coeficiente de determinação do estágio 3; R^2 : coeficiente de determinação do modelo de Boyd; Coef.: coeficiente.

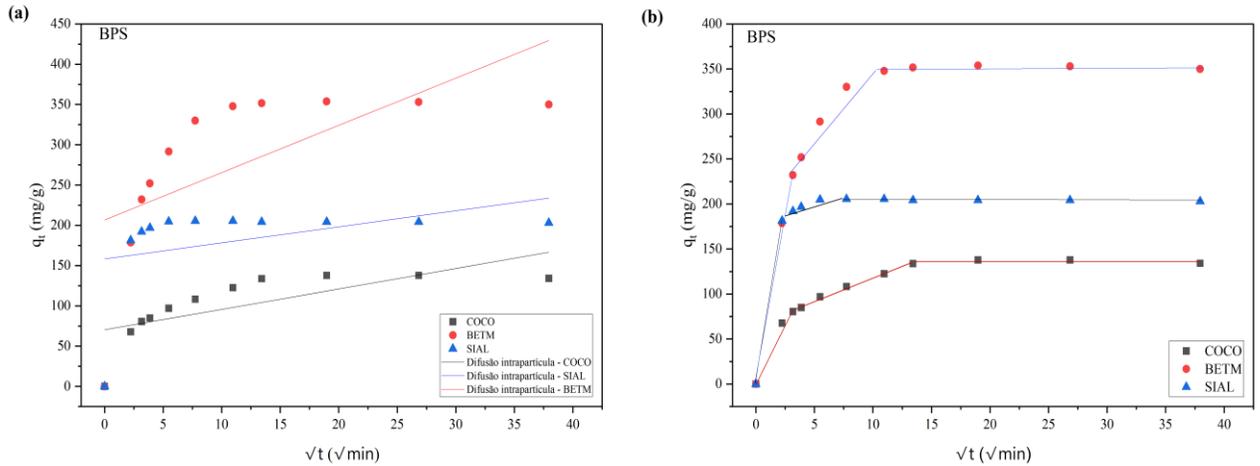


Figura 5.10 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção de BPS nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.

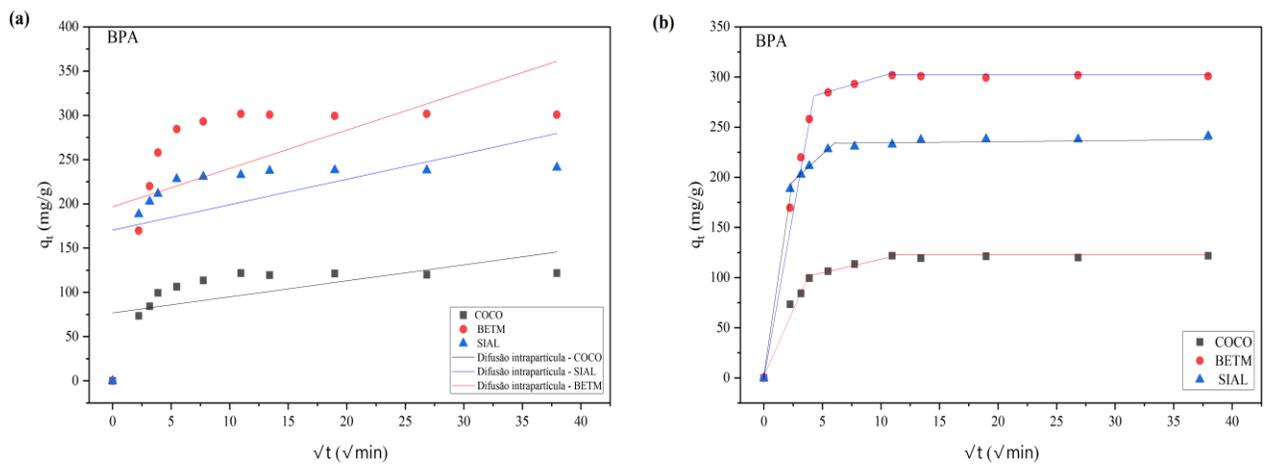


Figura 5.11 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção de BPA nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.

Como observado nas Figura 5.10 (a) e Figura 5.11 (a), o ajuste linear dos dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção de BPS e BPA nos três carvões ao modelo de difusão intrapartícula não interceptou a origem do gráfico de coordenadas cartesianas (q_e vs \sqrt{t}), indicando que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo. Dessa

forma, infere-se que o processo de adsorção ocorre em mais de um estágio ou etapa (Figuras 5.10 (b) e 5.11 (b)).

Tomando como base a interpretação de Fierro *et al.* (2008) para ajustes dos dados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula, tanto na adsorção de BPS como na adsorção de BPA, na etapa inicial, percebe-se uma rápida migração das moléculas de bisfenol da solução para a superfície externa dos adsorventes, caracterizada pela difusão através do filme líquido, isso pode ser constatado pelos valores obtidos para a constante de taxa de difusão intrapartícula do estágio 1 (k_{p1}) dos três carvões ativados. A segunda fase engloba a difusão intrapartícula ou nos poros, resultando em um incremento gradual da capacidade de adsorção. Já na terceira fase, os poros do adsorvente atingem a saturação, estabelecendo-se o equilíbrio de adsorção. Comportamento semelhante foi observado nos estudos de Zhang *et al.* (2020), Shao *et al.* (2022), Aziz *et al.* (2022) e Liu *et al.* (2022). Ambos estudaram a adsorção de BPS em carvões ativados.

Considerando a constante de taxa da equação de difusão intrapartícula de cada estágio (k_p) do processo de adsorção, observa-se que k_{p1} é maior que k_{p2} para os seis processos adsorptivos analisados. Ou seja, o primeiro estágio, caracterizado pela difusão através do filme líquido, apresenta taxa maior que a difusão nos poros. Logo, existem dois mecanismos que atuam na etapa limitante do processo de adsorção de ambos os contaminantes, a difusão intrapartícula, caracterizada pelo segundo estágio, e a difusão através do filme líquido.

De acordo com Kajjumba *et al.* (2018), se o sistema for caracterizado por um processo de mistura ruim, pouco volume de solução e baixa concentração de analito, a difusão através do filme líquido se torna a etapa de controle da taxa; caso contrário, a difusão intrapartícula controla o processo. Portanto, a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção de BPS e BPA. Assim, é a etapa que influencia a cinética global da adsorção dos bisfenóis nos carvões ativados avaliados.

Para BPA e BPS, no primeiro estágio, o carvão SIAL apresentou menor resistência à difusão através do filme líquido em comparação aos carvões BETM e COCO, devido a suas maiores constantes de taxa de difusão intrapartícula. Por outro lado, o carvão COCO apresentou valores de k_{p1} menores. Notavelmente, no segundo estágio, para o BPA, o carvão SIAL registrou um valor de k_{p2} aproximadamente três vezes maior que o BPS, indicando uma

adsorção mais lenta do BPS. Em contraste, para o BPS, o carvão BETM apresentou um valor de k_{p2} aproximadamente duas vezes maior que o BPA, sugerindo uma adsorção mais lenta do BPS. O carvão COCO apresentou valores de k_{p1} e k_{p2} próximos para ambos os bisfenóis.

Os valores da constante de difusão intrapartícula (C) determinam o efeito da camada limite; quanto maiores os valores de C , maior o efeito (Kajjumba *et al.*, 2018). Assim, os valores crescentes de C indicam que a espessura da camada limite aumentou proporcionalmente.

Ressalta-se que, de acordo com Wang e Guo (2022), a categorização dos dados cinéticos em grupos específicos é uma tarefa desafiadora, pois não há critérios estabelecidos para essa divisão. Portanto, é recomendável analisar diferentes alternativas de agrupamento dos dados cinéticos, visando encontrar aquela que ofereça os melhores ajustes dos grupos de dados cinéticos com o objetivo de identificar as etapas do processo de adsorção. Desta forma, neste estudo, a melhor abordagem foi a que apresentou maiores valores de R^2 no primeiro e segundo estágio do mecanismo de adsorção.

A seguir são apresentadas as Figuras 5.12 e 5.13 correspondentes ao ajuste dos dados experimentais ao modelo de Boyd.

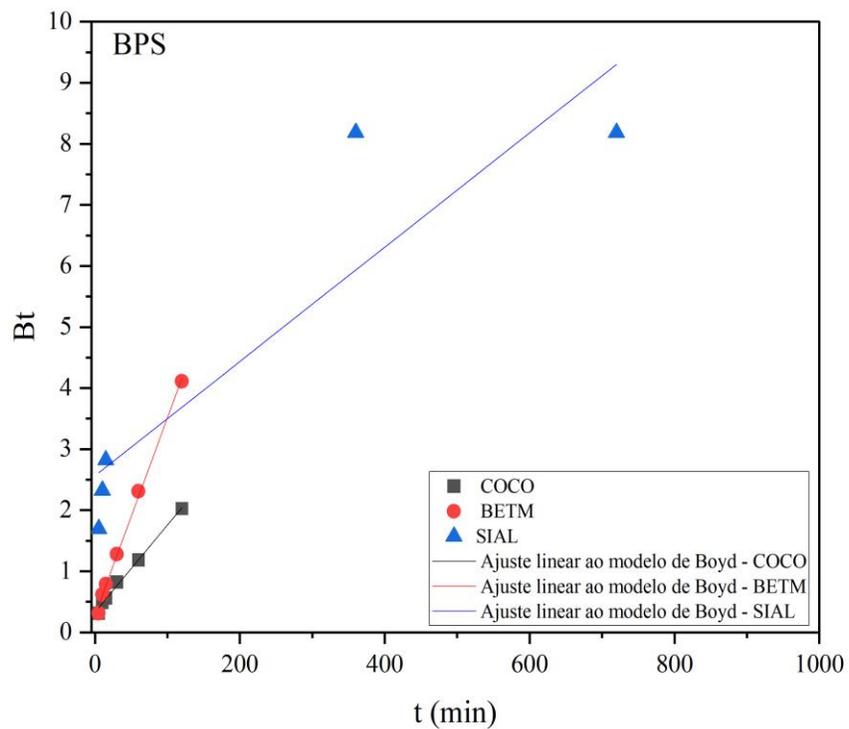


Figura 5.12 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de Boyd para adsorção de BPS nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.

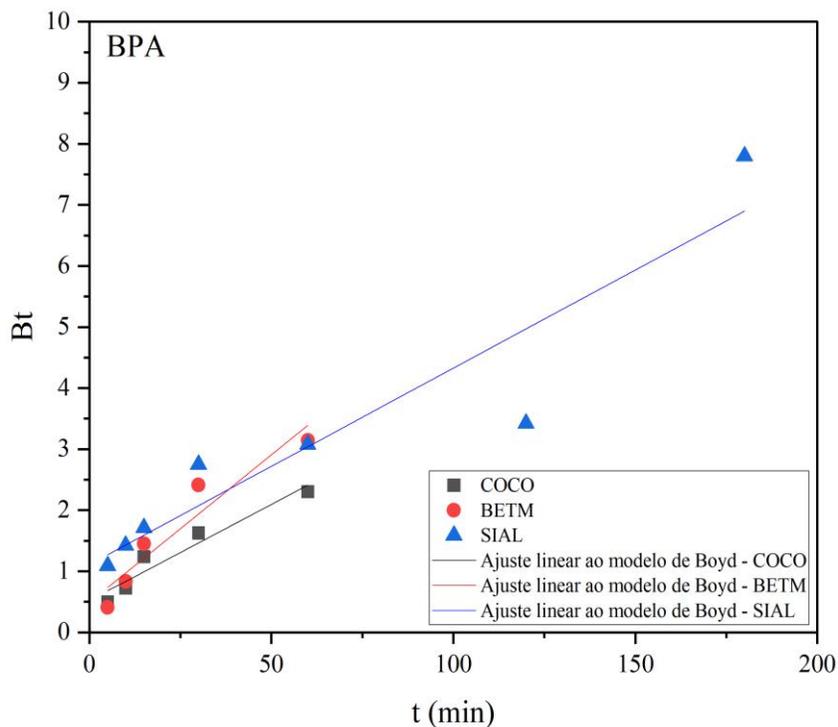


Figura 5.13 – Dados cinéticos experimentais ajustados ao modelo de Boyd para adsorção de BPA nos carvões ativados COCO, BETM e SIAL.

O modelo de Boyd foi utilizado para investigar a etapa limitante do processo, difusão intrapartícula ou difusão através do filme líquido, de adsorção de BPS e BPA nos carvões ativados estudados. As regressões lineares obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Boyd observados nas Figuras 5.12 e 5.13, assim como a existência de coeficientes lineares para cada ajuste dispostos na Tabela 5.12, indicam que essas regressões não interceptam a origem do gráfico de Bt vs t . Desta forma, infere-se que a difusão através do filme ou outro mecanismo de adsorção por transporte de massa externo podem estar presentes no processo. Essa inferência está alinhada aos resultados obtidos pela aplicação do modelo de difusão intrapartícula, pois a partir de ambos os modelos se constata que ocorrem outros mecanismos, além do mecanismo de difusão intrapartícula, no processo de adsorção de BPS e BPA pelos carvões avaliados, como o mecanismo de difusão através do filme líquido.

A partir dos modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris e Boyd é possível verificar que o processo de adsorção de BPS e BPA em COCO, BETM e SIAL envolve os mecanismos de difusão através do filme líquido e difusão intrapartícula. Aziz *et al.* (2022), em estudo sobre a adsorção de BPS em carvão ativado, relatado no item 3.2.3 deste trabalho, também constaram a presença dos mecanismos de difusão através do filme líquido e difusão intrapartícula aos ajustarem seus dados experimentais aos modelos cinéticos de difusão intrapartícula de Weber-Morris e de Boyd.

Ressalta-se que os bisfenóis, BPS e BPA, apresentaram comportamentos cinéticos similares ou próximos no processo de adsorção em cada um dos carvões ativados estudados, no que tange a aplicação dos modelos cinéticos de adsorção, contribuindo para o pressuposto de que a similaridade estrutural entre o BPS e o BPA pode sugerir que ambos possuam comportamentos de adsorção semelhantes em materiais adsorventes. Comportamento semelhante foi obtido no estudo de Wang *et al.* (2021), em que estudaram a capacidade de remoção de BPS e BPF em carvões ativados funcionalizados, ambos dados experimentais dos bisfenóis avaliados foram melhor ajustados pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem.

5.4 – ENSAIOS DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO

Nas Figuras 5.14 e 5.15 são exibidos os percentuais de remoção de BPS e BPA, respectivamente, em função da dosagem de carvão ativado utilizada.

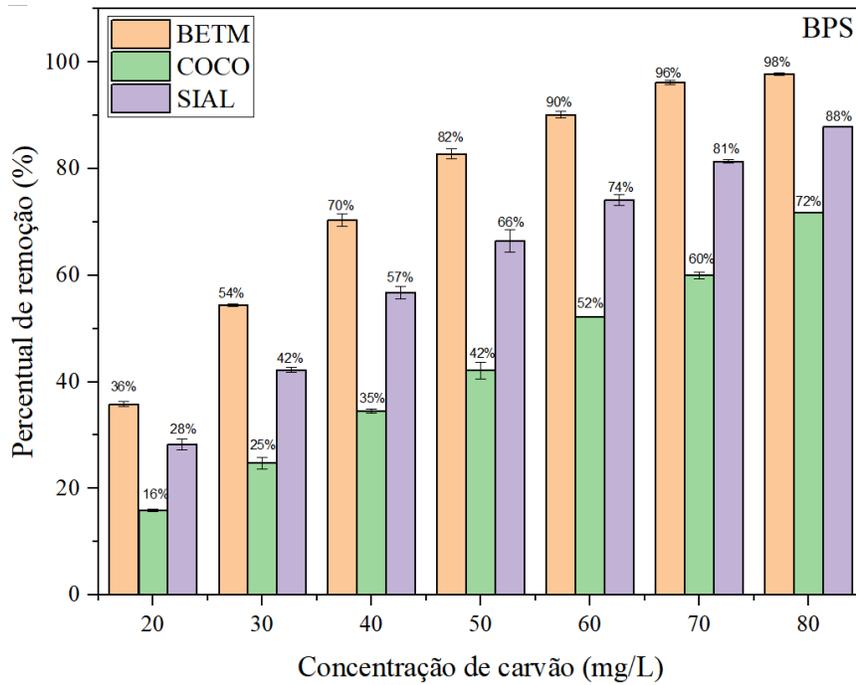


Figura 5.14 - Percentual de remoção de BPS em função da dosagem de carvão ativado.

Concentração inicial de BPS na água de estudo: 15mg/L

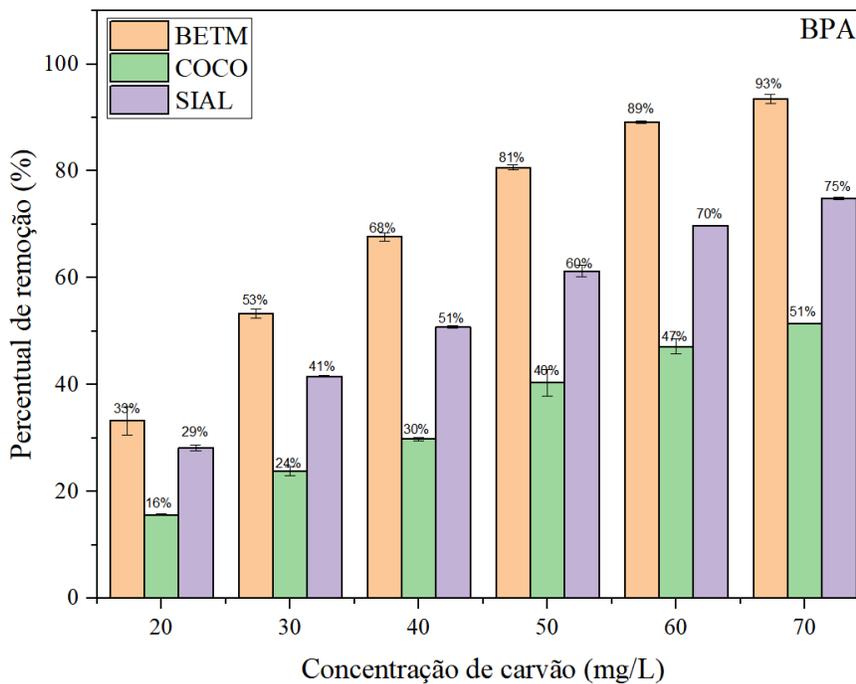


Figura 5.15 - Percentual de remoção de BPA em função da dosagem de carvão ativado.

Concentração inicial de BPA na água de estudo: 15mg/L

O carvão ativado de origem mineral (BETM) apresentou maiores percentuais de remoção de BPS e BPA em todas as dosagens analisadas, seguido pelos carvões SIAL e COCO. A adsorção de BPS em todos os carvões foi maior do que a de BPA. A remoção de BPA variou de 33% a 93% na faixa de dosagem aplicada ao carvão BETM, enquanto a remoção de BPS variou de 36% a 98%. O carvão COCO foi o menos favorável para a remoção de bisfenóis. Esse comportamento pode ser atribuído às suas características físico-químicas, como área superficial específica menor e volume de mesoporos menor em comparação com os carvões BETM e SIAL.

Os três adsorventes, diferem em suas características superficiais, tanto em área superficial como em volume de microporos e mesoporos, em que, conforme a Tabela 5.2, a área superficial específica, o volume de mesoporos e o volume de microporos em SIAL (1397 m²/g; 0,423 cm³/g; 0,623 cm³/g) são maiores que em BETM (880 m²/g; 0,076 cm³/g; 0,397 cm³/g) que por sua vez são maiores que em COCO (673 m²/g; 0,031 cm³/g; 0,314 cm³/g). Considerando essas características superficiais, esperava-se que o adsorvente SIAL apresentasse maior percentual de remoção dos bisfenóis.

Quando se consideram os valores de pKa de BPS e BPA, 8 e 9,6, respectivamente, e sabendo que o pKa de uma substância química representa o valor de pH do meio no qual a substância ocorre, em equilíbrio, em sua forma não ionizada e em forma ionizada, é possível inferir que na matriz avaliada de água ultrapura com pH próximo a 7,0, o BPS e o BPA estão predominantemente em suas formas não ionizadas.

Os pontos de carga zero (pH_{PCZ}) representam o valor de pH no qual a superfície do adsorvente possui carga neutra. Supondo que o pH do meio seja maior que o pH_{PCZ}, a carga superficial do material adsorvente se torna negativa, enquanto valores de pH do meio inferiores ao pH_{PCZ} resultam em uma carga positiva na superfície do adsorvente. Conforme os pontos de carga zero (pH_{PCZ}) obtidos para cada adsorvente, os carvões BETM (pH_{PCZ}= 9.06) e COCO (pH_{PCZ}= 9.97) adquirem carga superficial positiva e o carvão SIAL (pH_{PCZ}= 3.08) adquire carga superficial negativa em meio aquoso com pH em torno de 7,0. Então, é possível assumir que as cargas superficiais dos carvões avaliados exercem pouca influência nesse processo e sugere-se que as interações eletrostáticas entre os bisfenóis e os carvões ativados podem não ser predominantes no processo de adsorção.

No entanto, os grupos funcionais básicos intensificam o caráter hidrofóbico do carvão ativado (Moreno-Castilla *et al.*, 2000). O pH do carvão BETM é maior que o pH do carvão SIAL, 9,6 e 3,7, respectivamente, refletindo intensa hidrofobicidade do carvão BETM. Ao analisar o log do coeficiente de partição octanol/água (Log K_{ow}) de BPS e BPA, verifica-se que os valores são positivos, 1,2 e 3,32, respectivamente, o que reflete o caráter hidrofóbico das moléculas. Desta forma, as moléculas possuirão maior afinidade por materiais adsorventes cuja superfície apresente predominância de grupos hidrofóbicos.

Assim, pode-se inferir que as interações hidrofóbicas entre a superfície do carvão e as moléculas de bisfenóis, tanto para a adsorção de BPS como para a adsorção de BPA, foram fatores determinantes no processo de adsorção. Ou seja, adsorventes com propriedades básicas demonstram eficácia na remoção de bisfenóis.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. A partir das isotermas de adsorção é possível obter informações sobre a capacidade que o material adsorvente possui em adsorver o composto alvo, neste estudo BPS e BPA, ou seja, as isotermas fornecem informações sobre a quantidade máxima do composto alvo que pode ser adsorvida por um dado material adsorvente. Com base na capacidade adsorviva é possível definir se o nível de remoção desejado pode ser alcançado, assim como, com base nessas informações, podem ser realizadas avaliações econômicas sobre a viabilidade de aplicação do adsorvente para a remoção de um determinado composto no tratamento de água.

Todas as isotermas foram obtidas à temperatura de 25°C. Nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 estão representadas as isotermas de adsorção relativas à remoção de BPS e BPA nos três carvões ativados objetos deste estudo, e na Tabela 5.13 dispõem-se os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma.

Tabela 5.13 - Parâmetros obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Isoterma	Parâmetro	BPS			BPA		
		BETM	COCO	SIAL	BETM	COCO	SIAL
Langmuir	q_{\max} (exp) (mg/g)	265,83	129,31	231,12	264,73	122,49	215,94
	Q_{\max}^0 (mg/g)	260,62 ± 4,84	136,51 ± 3,46	248,25 ± 4,49	264,64 ± 4,19	150,03 ± 4,36	231,20 ± 3,44
	k_L (L/mg)	5,79 ± 0,89	0,92 ± 0,14	1,06 ± 0,09	2,01 ± 0,24	0,37 ± 0,04	0,87 ± 0,07
	R^2	0,9887	0,9906	0,9959	0,9940	0,9933	0,9958
	SQR	6,3	1,13	1,24	3,24	0,84	1,58
	Freundlich	k_F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	208,68 ± 2,99	83,17 ± 3,78	147,53 ± 3,22	188,61 ± 4,55	60,38 ± 4,05
n		0,11 ± 8,3x10 ⁻³	0,17 ± 2,2x10 ⁻²	0,20 ± 1,3x10 ⁻²	0,13 ± 1,2x10 ⁻²	0,29 ± 3,2x10 ⁻²	0,20 ± 1,2x10 ⁻²
R^2		0,9674	0,8998	0,9774	0,9515	0,9209	0,9706
SQR		8,4	1,20	1,27	6,82	1,69	1,80

Q_{\max}^0 : capacidade máxima de adsorção da monocamada saturada do adsorvente; q_{\max} (exp): capacidade máxima de adsorção experimental do adsorvente; k_L : constante de Langmuir; k_F : constante de Freundlich; n: parâmetro de intensidade de Freundlich; R^2 : coeficiente de determinação.

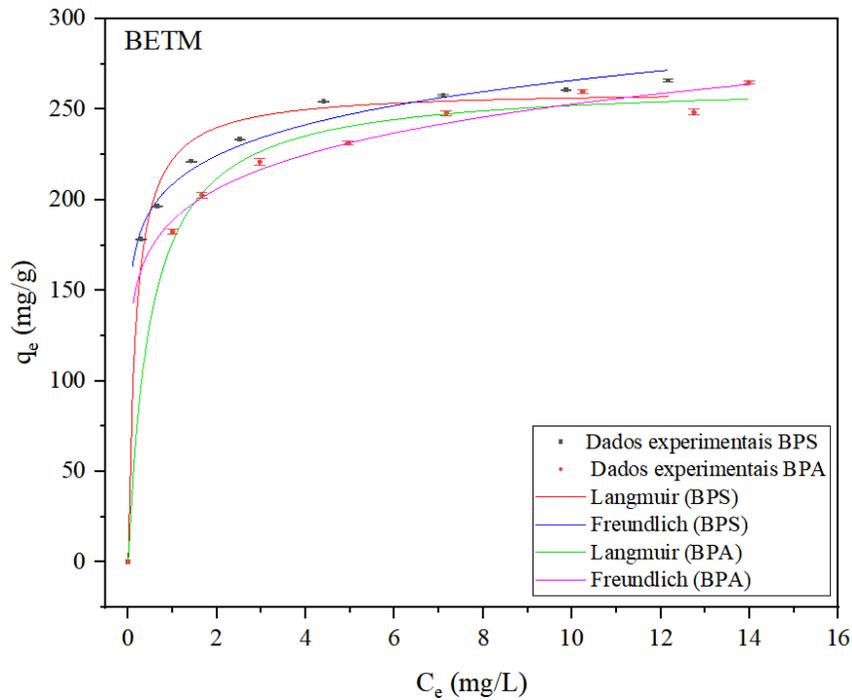


Figura 5.16 – Isotermas de adsorção de BPS e BPA em carvão ativado betuminoso (BETM). q_e : capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg/g); C_e : concentração de adsorvato no meio no estado de equilíbrio (mg/L)

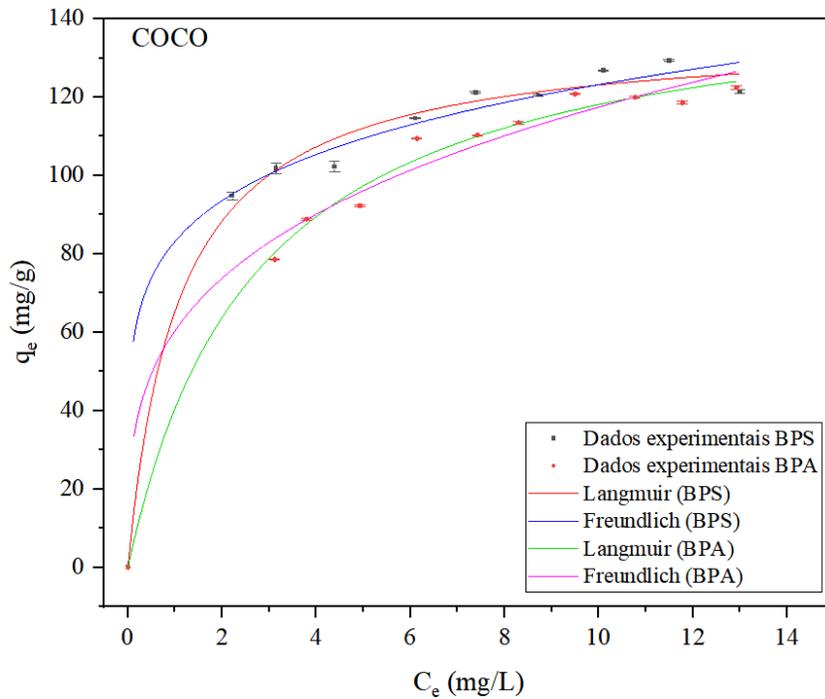


Figura 5.17 - Isotermas de adsorção de BPS e BPA em carvão ativado de casca de coco (COCO). q_e : capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg/g); C_e : concentração de adsorvato no meio no estado de equilíbrio (mg/L)

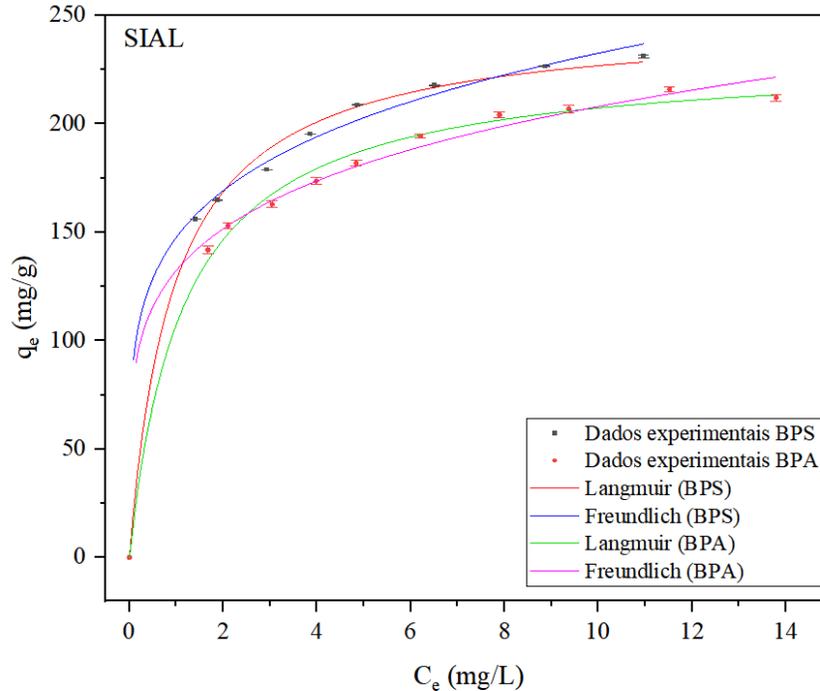


Figura 5.18 - Isotermas de adsorção de BPS e BPA em carvão ativado vegetal (SIAL). q_e : capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg/g); C_e : concentração de adsorvato no meio no estado de equilíbrio (mg/L)

Os resultados experimentais de cada ensaio de adsorção de BPS e BPA se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir para ambos os carvões ativados estudados. Assim, pode-se assumir que: a adsorção de BPS e BPA ocorre em monocamada, há um número definido de sítios na superfície do adsorvente; cada sítio ativo comporta uma molécula de bisfenol; os sítios ativos possuem a mesma energia de adsorção e as moléculas adsorvidas não interagem entre si (Langmuir, 1918).

O fator de separação (R_L) no modelo de isoterma de Langmuir é um parâmetro que indica a viabilidade do processo de adsorção, se a adsorção é favorável ($R_L < 1$), irreversível ($R_L = 0$), linear ($R_L = 1$), ou desfavorável ($R_L > 1$). Esse fator é calculado a partir da equação 5.6:

$$R_L = \frac{1}{1+k_L C_0} \quad (5.6)$$

Em que, k_L (L/mg) é a constante de Langmuir e C_0 (mg/L) é a concentração inicial de adsorvato no meio (Hall *et al.*, 1966). Na Tabela 5.14 estão dispostos os valores de R_L de cada processo de adsorção.

Tabela 5.14 - Valores do fator R_L para os processos de adsorção de BPS e BPA em cada carvão ativado.

	R_L		
	BETM	COCO	SIAL
BPS	0,0110	0,0657	0,0574
BPA	0,0315	0,1503	0,0656

Os valores de R_L indicam que o processo de adsorção é favorável, logo os três carvões ativados são adequados tanto para remoção de BPS como para a remoção de BPA em matriz aquosa de água ultrapura.

O modelo de Langmuir apresentou coeficientes de determinação (R^2) maiores e menores valores de SQR comparados aos obtidos pelo modelo de Freundlich, indicando que o modelo de Freundlich não é apropriado para descrever o processo de adsorção de BPS e BPA nos carvões BETM, COCO e SIAL.

A partir do modelo de Langmuir constata-se que o carvão BETM apresentou maiores capacidades de adsorção (Q_{max}^0) de BPS e BPA, 260,62 e 264,64 mg/g, respectivamente, seguido pelo carvão SIAL que apresentou Q_{max}^0 igual a 248,25 mg/g de BPS e 231,20 de BPA. Por fim, o carvão COCO apresentou Q_{max}^0 igual a 136,51 mg/g para BPS e 150,03 para BPA.

Os resultados encontrados corroboram com os resultados dos recentes trabalhos que envolvem adsorção de BPS em carvões ativados, visto que, os dados experimentais ajustaram-se adequadamente ao modelo de Langmuir (Aziz *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2020). Nesse estudo, foram obtidos resultados mais satisfatórios quando se compara aos resultados nos estudos de Aziz *et al.* (2022), Zhao *et al.* (2022) e Zhang *et al.* (2020). Aziz *et al.* (2022) utilizaram nos ensaios de adsorção uma dosagem de 1 g/L de carvão ativado, e obtiveram apenas 27,89 mg/g de capacidade máxima de adsorção de BPS. Zhao *et al.* (2022) alcançaram 83,19 mg/g de capacidade máxima de adsorção de BPS, aplicando 250 mg/L de carvão ativado comercial nos ensaios de adsorção. Por outro lado, Zhang *et al.* (2020) alcançaram 617,29 mg/g de capacidade máxima de adsorção de BPS, no entanto, para atingirem essa capacidade de adsorção, a faixa de doses utilizadas variou entre 200 e 600

mg/L de carvão ativado. Em contrapartida, nesse estudo, foram utilizadas faixas de doses que variaram entre 10 e 80 mg/L para BPS e 5 e 70 mg/L para BPA. A Tabela 5.15 apresenta resultados de estudos que avaliaram as adsorções de BPS e BPA após o ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Langmuir.

Tabela 5.15 - Comparação dos parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção de BPS e BPA obtidos em diferentes estudos, incluindo o presente estudo.

Bisfenol	Adsorvente	k_L (L.mg ⁻¹)	Q^0_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2	Referência
BPS	CCAC	0,0086	617,29	0,9983	Zang <i>et al.</i> (2020)
BPS	CAP	1,39	83,19	0,9820	Zhao <i>et al.</i> (2022)
BPA	AC-40	0,64	91,90	0,9960	Martín-Lara <i>et al.</i> (2020)
BPA	EFB	0,51	41,98	0,9985	Wirasnita <i>et al.</i> (2014)
BPS	BETM	5,79	260,62	0,9887	Esse estudo
BPS	COCO	0,92	136,51	0,9906	Esse estudo
BPS	SIAL	1,06	248,25	0,9959	Esse estudo
BPA	BETM	2,01	264,64	0,9940	Esse estudo
BPA	COCO	0,37	150,03	0,9933	Esse estudo
BPA	SIAL	0,87	231,20	0,9958	Esse estudo

Apesar de possuir área superficial específica menor que o carvão SIAL, o carvão BETM apresentou maior capacidade de adsorção de BPS e de BPA. Comparando os carvões BETM e COCO, ambos carvões com características superficiais básicas, a alta capacidade de adsorção de BPS e BPA do carvão BETM pode ser atribuída à maior área superficial específica e ao maior volume de mesoporos que proporcionam sítios de adsorção acessíveis.

Comparando os carvões BETM e SIAL, como já citado anteriormente, apesar do carvão SIAL apresentar maior área superficial específica e maior volume de mesoporos, a presença de grupos funcionais ácidos na superfície desse carvão contribui para a diminuição de sua hidrofobicidade, o que pode interferir nas interações hidrofóbicas do processo de adsorção.

Ressalta-se que BPS e BPA apresentaram comportamentos semelhantes quando submetidos a cada carvão ativado, no que tange a aplicação dos modelos de isotermas de adsorção, o que

corroborar para a hipótese de que a adsorção de BPS e BPA é similar em decorrência da similaridade estrutural de ambos bisfenóis. Wang *et al.* (2021) também obtiveram capacidades de adsorção de BPS e BPF (bisfenol F) próximas em carvões ativados funcionalizados.

A realização de ensaios de adsorção simultânea de bisfenóis nos carvões ativados estudados é necessário devido à possibilidade de competição entre os compostos pelos sítios de adsorção do carvão. Ensaios de adsorção simultânea de ambos os contaminantes não foram realizados nesse estudo, pois as absorções máximas de comprimento de onda de BPS (275 nm) e de BPA (277 nm) foram muito próximas, o que pode interferir na leitura correta das absorções pelo espectrofotômetro. Essa lacuna neste trabalho pode limitar a compreensão da capacidade de adsorção dos carvões ativados avaliados na remoção de bisfenóis em matriz de água superficial ou de água tratada.

Esse estudo foi conduzido utilizando matriz de água ultrapura. Isso implica que as condições experimentais podem não refletir com precisão a complexidade das amostras de água encontradas em ambientes reais. Portanto, é essencial reconhecer que a aplicabilidade dos resultados deste estudo pode ser limitada quando se consideram sistemas de tratamento de água. No entanto, este estudo contribui para fornecer informações relevantes sobre as características dos materiais adsorventes que melhor possibilitam a remoção de bisfenóis de meio aquoso.

Além disso, é importante mencionar que este estudo avaliou concentrações elevadas de bisfenóis na ordem de mg/L. Embora isso possa ser relevante para entender o comportamento dos carvões ativados em condições extremas, é necessário realizar estudos futuros empregando concentrações mais realistas, que se aproximem dos níveis encontrados em águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento público.

Para estudos futuros, é essencial avaliar a adsorção simultânea de BPS e BPA nos carvões ativados avaliados neste estudo, visto que os contaminantes costumam ocorrer nos corpos hídricos utilizados para abastecimento de água. A adsorção simultânea de ambos os bisfenóis em matrizes de águas superficiais, incluindo a água ultrafiltrada da ETA Lago Norte, também deve ser investigada usando concentrações de ambos os bisfenóis da ordem de $\mu\text{g/L}$,

inferiores às avaliadas no presente estudo. A realização de experimentos em condições mais próximas da realidade proporcionará uma compreensão completa do comportamento dos carvões ativados na remoção de bisfenóis em matrizes aquosas reais. Pesquisas adicionais, especialmente na ETA Lago Norte, possibilitarão complementar o tratamento da água fornecida à população do Distrito Federal. Essas questões são essenciais para o desenvolvimento de tecnologias eficientes baseadas no processo de adsorção para a remoção de bisfenóis em sistemas de tratamento de água em escala real, promovendo avanços significativos no tratamento de água com foco na remoção de contaminantes de preocupação emergente e na produção de água potável quimicamente segura. Por fim, ensaios adicionais devem ser feitos a fim de avaliar a possibilidade de reutilização dos carvões ativados avaliados neste estudo para que a viabilidade econômica do processo de adsorção seja alcançada efetivamente.

6 – CONCLUSÕES

Os resultados indicam que o carvão ativado BETM demonstrou uma notável eficiência na remoção de bisfenol S e bisfenol A, enquanto os demais exibiram desempenho inferior.

A caracterização textural dos três carvões ativados estudados indicou que o carvão SIAL apresenta uma estrutura mais abundante em mesoporos e maior área superficial BET entre os carvões (1397 m²/g). Em contraste, os carvões BETM e COCO apresentaram áreas superficiais BET menores, 880 m²/g e 673 m²/g, respectivamente, com estrutura predominantemente microporosa.

Apesar do maior volume de mesoporos apresentado pelo carvão SIAL (0,397 cm³/g), o carvão BETM apresentou melhor desempenho em todos os ensaios cinéticos de adsorção e ensaios de adsorção no equilíbrio. Tais características permitem inferir que as interações hidrofóbicas entre a superfície dos carvões e as moléculas de bisfenóis, tanto BPS como BPA, foram fatores determinantes no processo de adsorção.

Nos testes cinéticos de adsorção de BPS e BPA nos três carvões, o equilíbrio foi atingido após 2 horas de tempo de contato. Os ajustes aos modelos cinéticos indicaram que os dados experimentais foram melhor representados pelo modelo de pseudosegunda ordem. Os ajustes dos dados experimentais aos modelos de difusão intrapartícula e de Boyd sugerem que o processo de adsorção pode ser representado pela atuação simultânea de diferentes mecanismos, difusão intrapartícula e difusão através do filme líquido. Os ajustes dos dados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula indicam que a difusão intrapartícula é o principal mecanismo responsável pela etapa limitante do processo de adsorção de BPS e BPA e, portanto, é a etapa que influencia a cinética global da adsorção dos bisfenóis nos carvões ativados avaliados.

Os dados experimentais de cada ensaio de adsorção de BPS e BPA no equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir para os três carvões ativados estudados. De acordo com esse modelo, o carvão BETM apresentou maiores capacidades de adsorção (Q^0_{\max}) de BPS e BPA, 260,62 e 264,64 mg/g, respectivamente, seguido pelo carvão SIAL com valor de Q^0_{\max} de 248,25 mg/g para BPS e 231,20 mg/g para BPA. Por fim, o carvão

COCO apresentou a menor capacidade, Q_{\max}^0 igual a 136,51 mg/g para BPS e 150,03 mg/g para BPA, entre os carvões estudados.

É importante destacar que tanto o BPS quanto o BPA demonstraram padrões comportamentais análogos ao serem submetidos a cada tipo de carvão ativado, no contexto de aplicação dos modelos cinéticos de adsorção e dos modelos de isoterma de adsorção. Essa observação reforça a premissa de que a similaridade estrutural entre o BPS e o BPA pode indicar comportamentos de adsorção próximos em materiais adsorventes.

A partir desse estudo, sugere-se que o processo de adsorção de bisfenóis em meio aquoso é favorecido por adsorventes que apresentem características superficiais básicas, elevada área superficial específica e elevado volume de mesoporos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Carvão ativado pulverizado - determinação do número de iodo. n. NBR 12073, 4p, 1991.
- Ahsan, N., Ullah, H., Ullah, W., Jahan, S. (2018) “Comparative effects of Bisphenol S and Bisphenol A on the development of female reproductive system in rats; a neonatal exposure study” In: *Chemosphere*, 197, 336–343.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da diretoria colegiada. RDC nº 41, de 16 de setembro de 2011. In: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html#:~:text=Disp%C3%B5e%20sobre%20a%20proibi%C3%A7%C3%A3o%20de,lactentes%20e%20d%C3%A1%20outras%20providencias
- ASTM. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. American Society for Testing and Materials, n. D3860-98 (Reapproved 2014), 2014.
- Australian Government Department of Health (2022) “Phenol, 4,4’-sulfonylbis- (BPS)” In: <https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/2022-06/EVA00053%20-%20Evaluation%20statement%20-%2030%20June%202022.pdf>
- Aziz, A., Yusop, M. F. M., Ahmad, M. A. (2022) “Removal of Bisphenol S from Aqueous Solution using Activated Carbon Derived from Rambutan Peel via Microwave Irradiation Technique” In: *Sains Malaysiana*, 51, 3967-3980.
- Barwick, V. (2019) “Planning and Reporting Method Validation Studies – Supplement to Eurachem Guide on the Fitness for Purpose of Analytical Methods” In: www.eurachem.org.
- Beraldo, D. A. S. (2012). *Micropoluentes emergentes em águas de abastecimento público: estratégia analítica para priorização de mananciais e diagnóstico preliminar no DF*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 79p.

- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., (1984) “Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites” In: *Water Research*, 18, 1501-1507p.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., Myers Júnior, L. S. (1947) “The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites” II: Kinetics, In: *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848p.
- Brady, R. (2005) “Activated Carbon Processes”. In: *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. 14.1-14.37p.
- Cambuim, K.B. (2009). *Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 137p.
- Cao, G., Zhuang, Y., Liu, B. (2014) “Simultaneous Determination of Bisphenol A and Bisphenol S in Environmental Water using Ratio Derivative Ultraviolet Spectrometry” In: *South African Journal of Chemistry*, 67, 99-103.
- Chowdhury, Z.K., Summers, R.S., Westerhoff G.P., Leto, B.J., Nowack, K.O., Corwin, C.J. (2013) “Activated Carbon Solutions for Improving Water Quality.” In: *American Water Works Association*, 353p.
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. (2012) “Organic Chemistry” In: *Oxford University Press*, 1261p.
- Cooney, D. O. (1999) “Adsorption Design for Wastewater Treatment” In: *CRC Press*, 208p.
- Cordeiro-Junior, P. J. M., Martins, A. S., Pereira, G. B. S., Rocha, F. V., Rodrigo, M. A. R., Lanza, M. R. V. (2022) “Bisphenol-S removal via photoelectro-fenton/ H_2O_2 process using Co-porphyrin/Printex L6 gas diffusion electrode” In; *Separation and Purification Technology*, 285, 120299.
- Costa, N. Y. M. (2014). *Estudo geoquímico e de contaminantes emergentes na bacia do Lago Paranoá*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 118p.

- Couto, J. M. S., Souza, A. L., Machado, C. R. A., Almeida, R., Salomão, A. L. S., Campos, J. C. (2020) “Adsorption of Bisphenol S from aqueous solution on powdered activated carbon and chronic toxicity evaluation with microcrustacean *Ceriodaphnia dubia*” In: *Journal of Water Process Engineering*, 37.
- Cremaço, M.A. (2012) “Operações Unitárias em Sistemas particulados e fluidodinâmicos” In: *Editora Edgard Blücher Ltda*, 423p.
- Crittenden, J. C., Trussel, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G. (2012) “MWH's Water Treatment: Principles and Design” In: *Wiley*.
- Crump, D., Chiu, S., Williams, K. L. (2016) “Bisphenol S alters embryonic viability, development, gallbladder size, and messenger RNA expression in chicken embryos exposed via egg injectio” In: *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35, 1541–1549.
- Di Bernardo, L., Dantas, A. D. B., Voltan, P. E. N. (2017) “Métodos e Técnicas de Tratamento de Águas” In: *LDiBe Editora*, 3 ed, 1246p.
- Diretiva 2013/39/EU do Parlamento Europeu e do Conselho “Altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água” In: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=bg>
- Diretiva 2020/2184/EU do Parlamento Europeu e do Conselho “Relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação)” In: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184&from=EL>
- Do, D.D. (1998) “Adsorption analysis: equilibria and Kinetics” In: Imperial College Press.
- Du, Z., Deng, S., Liu, D., Yao, X., Wang, Y., Lu, X., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., Xing, B., Yu, G. (2016) “Efficient adsorption of PFOS and F53B from chrome plating wastewater and their subsequent degradation in the regeneration process” In: *Chemical Engineering Journal*, 290, 405–413p.

- Durcki, M., Grobin, A., Roskar, R., Trontelj, J., Masic, L. P. (2023) “Estrogenic potency of endocrine disrupting chemicals and their mixtures detected in environmental waters and wastewaters” In: *Chemosphere*, 330.
- Endocrine Society (2023) “European Parliament Dances Around EDC Legislation” In: <https://endocrinenews.endocrine.org/european-parliament-dances-around-edc-legislation/>
- EPA - United States Environmental Protection Agency (1997) “Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis”. In: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30004ZD3.PDF?Dockey=30004ZD3.PDF>
- EPA - United States Environmental Protection Agency (2015) “Bisphenol A Alternatives in Thermal Paper” In: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/bpa_final.pdf
- EPA - United States Environmental Protection Agency (2022) “Drinking Water Contaminant Candidate List 5-Final” In: <https://www.federalregister.gov/documents/2022/11/14/2022-23963/drinking-water-contaminant-candidate-list-5-final>
- Fahning, C. S. (2016). *Interferentes endócrinos em organismos da Baía de Todos os Santos: determinação por uflc-dad-fld após extração assistida por micro-ondas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, 101p.
- Fang, Z., Gao, Y., Wu, X., Xu, X., Sarmah, A. K., Bolan, N., Gao, B., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Ok, Y. S., Xu, S., Wang, H. (2020) “A critical review on remediation of bisphenol S (BPS) contaminated water: Efficacy and mechanisms” In: *Environmental Science and Technology*, 50, 476-522.
- Federal Environmental Quality Guidelines (2018) “Bisphenol A” In: <https://www.ec.gc.ca/ese-ees/CB1CEFFB-983E-4113-805E-86A74C6824D0/FEQG%20BPA%2015-02-2017%20clean.pdf>

- Fernandes, J. C. (2018). *Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Pirai, Paraíba do Sul, Guandu e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 106p.
- Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., Celzard, A. (2008) “Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties” In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 276-284.
- Filho, S. S. F. (2021) “Princípios, fundamentos e processos em engenharia ambiental” Santana de Parnaíba (SP), SGuerra Design, 1 ed., 938p.
- Freundlich, H. (1906) “Über die Adsorption in Lösungen” In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-471p.
- Gonçalves, E. L. (2012). *Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-a em alguns corpos hídricos no estado do Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 198p.
- González, N., Souza, M. C. O., Cezarette, G. N., Rocha, B. A., Devoz, P. P., Santos, L. C., Barcelos, G. R. M., Nadal, M., Domingo, J. L., Jr, F. B. (2024) “ Evaluation of exposure to multiple organic pollutants in riparian communities of the Brazilian Amazon: Screening levels and potential health risks” In: *Science of the Total Environment*, 908.
- Gu, J., Zhang, J., Chen, Y., Wang, H., Guo, M., Wang, L., Wang, Z., Wu, S., Shi, L., Gu, A., Ji, G. (2019) “Neurobehavioral effects of bisphenol S exposure in early life stages of zebrafish larvae (*Danio rerio*)” In: *Chemosphere*, 217, 629–635.
- Guilarduci, V.V.S., Mesquita, J.P., Martelli, P.B., Gorgulho, H.F. (2006) “Adsorção de Fenol Sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino” In: *Química Nova*, 29, 1226-1232p.
- Guo, Y., Chen, L., Wu, J., Hua, J., Yang, L., Wang, Q., Zhang, W., Lee, J.-S., Zhou, B., (2019) “Parental co-exposure to bisphenol A and nano-TiO₂ causes thyroid endocrine disruption and developmental neurotoxicity in zebrafish offspring” In: *Science of the Total Environment*, 650, 557–565.

- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T. (1966) “Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions” In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.
- Hao K, Luo J, Sun J, Ge H, Wang Z. (2021) “Associations of urinary bisphenol A and its alternatives bisphenol S and F concentrations with depressive symptoms among adults” In: *Chemosphere*, 279.
- Hao, X., Quach, L., Korah, J., Spieker, W.A., Regalbuto, J.R. (2004) “The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon” In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219, 97–107p.
- Hassan, M.F., Sabri, M.A., Fazal, H., Hafeez, A., Shezad, N., Hussain, M. (2019) “Recent Trends in Activated Carbon Fibers Production from Various Precursors and Applications-A Comparative Review.” In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145.
- HBM4EU. Science and Policy for a Healthy Future (2024) “Bisphenols” In: <https://www.hbm4eu.eu/hbm4eu-substances/bisphenols/>
- Herrero, O., Aquilino, M., Sanchez-Arguello, P., Planello, R. (2018) “The BPA-substitute bisphenol S alters the transcription of genes related to endocrine, stress response and biotransformation pathways in the aquatic midge *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae)” In: *Plos One*, 13.
- Ho, Y.S., e Mckay, G. (1999) “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes.” In: *Process Biochemistry*. 34, 451-465p.
- Huang, W., Zhao, C., Zhong, H., Zhang, S., Xia, Y., Cai, Z. (2019) “Bisphenol S induced epigenetic and transcriptional changes in human breast cancer cell line MCF-7” In: *Environmental Pollution*, 246, 697–703.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), (2007) “Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials” In:

<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac200779101801/html>, 79, 1801-1829p.

- Kajjumba, W.G., Emik, S., Öngen, A., Ozcan, H. K., Aydin, S. (2018) “Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application.” In: *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen.
- Kieling, A. G., Vogt, H. L., Kern, G. (2019) “Avaliação dos contaminantes emergentes caféina e bisfenol A em água bruta e água tratada” In: *30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*.
- Kim, J., Kumar, S., Kumar, V., Lee, Y., Kim, Y., Kumar, V. (2020) “Bisphenols as a Legacy Pollutant, and Their Effects on Organ Vulnerability” In: *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17.
- Lagergren, S., (1898) “About the theory of so-called adsorption of soluble substances” In: *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, 1-39p.
- Langmuir, I. (1918) “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum” In: *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403p.
- LaPlante, C. D., Catanese, M. C., Bansal, R., Vandenberg, L. N. (2017) “Bisphenol S alters the lactating mammary gland and nursing behaviors in mice exposed during pregnancy and lactation” In: *Endocrinology*, 158, 3448–3461.
- Lee, J., Kho, Y., Kim, P. G., Ji, K. (2018) “Exposure to bisphenol S alters the expression of microRNA in male zebrafish” In: *Toxicology and Applied Pharmacology*, 338, 191–196.
- Lee, T. Ooi, C., Othman, R., Yeoh, F. (2014) “Activated Carbon Fiber-The Hybrid of Carbon Fiber and Activated Carbon.” In: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 36, 118-136p.
- Leite, M. A. F. O. (2016). Elaboração de carvão magnético para remoção de bisfenol A em águas contaminadas. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 78p.

- Li, Z., Zhao, X., Hong, X., Yang, H., Fang, D., Wang, Y., Lei, M. (2021) “Green Synthesis and Optimization of 3D Nitrogen-Doped Carbon Network via Biomass Waste for Highly Efficient Bisphenol S Adsorption” In: *ChemistrySelect*, 6, 6348–6352.
- Liao, C., Kannan, K. (2013) “Concentrations and Profiles of Bisphenol A and Other Bisphenol Analogues in Foodstuffs from the United States and Their Implications for Human Exposure” In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 4655–4662.
- Liao, C., Kannan, K. (2014) “A survey of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from nine cities in China” In : *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31, 319–329.
- Liao, C., Liu, F., Alomirah, H., Loi, V.D., Mohd, M.A., Moon, H.-B., Nakata, H., Kannan, K. (2012) “Bisphenol S in urine from the United States and seven Asian countries: occurrence and human exposures” In : *Environmental Science & Technology*, 46, 6860–6866.
- Lima, N. A. (2023). *Elementos inorgânicos e contaminantes emergentes na água e sedimento de nascentes como indicadores de contaminação ambiental*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Grande Dourados, 73p.
- Lin, J., Wang, L. (2009) “Comparison between Linear and Non-Linear Forms of Pseudo-First-Order and Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetic Models for the Removal of Methylene Blue by Activated Carbon.” In: *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 3, 320-324p.
- Liu, C., Liang, L., Han, X., Chang, C., Chen, J., Song, J. (2022) “Optimized preparation of activated carbon from furfural residue using response surface methodology and its application for bisphenol S adsorption” In: *Water Science & Technology*, 85.
- Liu, J., Li, J., Wu, Y., Zhao, Y., Luo, F., Li, S., Martin, J. W. (2017) “Bisphenol A metabolites and bisphenol S in paired maternal and cord serum” In: *Environmental Science & Technology*, 51, 2456–2463.

- Liu, W. M., Zhang, X. N., Wei, P. H., Tian, H., Wang, W., Ru, S. G. (2018) “Long-term exposure to bisphenol S damages the visual system and reduces the tracking capability of male zebrafish (*Danio rerio*)” In: *Journal of Applied Toxicology*, 38, 248–258.
- Lopes, W. A., Fascio, M. (2004) “Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho” In: *Química Nova*, 27, 670-673.
- Lu, L., Yang, Y., Zhang, J., Shao, B. (2014) “Determination of seven bisphenol analogues in reed and Callitrichaceae by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry” In: *Journal of Chromatography B*, 953–954, 80–85.
- Lu, L., Zhan, T., Ma, M., Xu, C., Wang, J., Zhang, C., Liu, W., Zhuang, S. (2018) “Thyroid disruption by bisphenol S analogues via thyroid hormone receptor beta: in vitro, in vivo, and molecular dynamics simulation study” In: *Environmental Science & Technology*, 52, 6617–6625.
- Ma, Y., Liu, H., Wu, J., Yuan, L., Wang, Y., Du, X., Wang, R., Marwa, P. W., Petlulu, P., Chen, X., Zhang, H. (2019) “The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms” In: *Environmental Research*, 176, 108575.
- Magnusson, B., Örnemark, U. (2014) “Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics” 2nd, In: *www.eurachem.org*.
- Majd, M.M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., Sillanpää, M. (2021) “Adsorption Isotherm Models: A Comprehensive and Systematic Review (2010–2020).” In: *Science of the Total Environment*, 812, 151334.
- Malaise, Y., Lencina, C., Cartier, C., Olier, M., Menard, S., Guzylack-Piriou, L. (2020) “Perinatal oral exposure to low doses of bisphenol A, S or F impairs immune functions at intestinal and systemic levels in female offspring mice” In: *Environmental Health*, 19.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) “Activated Carbon” In: *Elsevier Science*, 536p.

- Martín-Lara, M. A., Calero, M., Ronda, A., Iáñez-Rodríguez, I., Escudero, C. (2020) “Adsorptive Behavior of an Activated Carbon for Bisphenol A Removal in Single and Binary (Bisphenol A—Heavy Metal) Solutions”. In: *Water*, 12, 2150.
- McCleaf, P., Englund, S., Ostlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., Ahrens, L. (2017) “Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests” In: *Water Research*, 120, 77-87.
- Minnesota Department of Health (2014) “Bisphenol A in Drinking Water” In: https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/gw/bp_ainfosheet.pdf
- Montagner, C.C., Vidal, C., Acayaba, R.D. (2017) “Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios” In: *Química Nova*, 40, 1094-1110p.
- Moreno-Castilla, C., Lopez-Ramón, M.V., Carrasco-Marín, F. (2000) “Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation” In: *Carbon*, 38(14), 1995-2001.
- Moura, H. S. R. P. (2022). *Determinação de micropoluentes de preocupação emergente em amostras de origem biológica e ambiental*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 212p.
- Narevski, A.C., Novakovic, M.I., Petrovic, M.Z., Mihajlovic, I.J., Maodu, N.B., Vujic, G. V. (2021) “Occurrence of bisphenol A and microplastics in landfill leachate: lessons from South East Europe” In: *Environmental Science and Pollution Research*, 42196–42203.
- Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D.Q., Raulino, G.S.C. (2014) “Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais” In: *Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)*, 256p.

- Nghiem, L.D., Vogel, D., Khan, S. (2008). “Characterizing humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator”. In: *Water Research*, 42, 4049-4058.
- Park, J., Regalbuto, J.R. (1995) “A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness” In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 175, 239-252p.
- Pereira, N. M. S., Santos, M. C. E., Campos, L. M. A., Lima, S. B, Silva, M. L. A. (2018) “Síntese e caracterização de catalisadores baseados em óxido de ferro suportados em carvão ativado derivado da casca do coco verde” In: *XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*.
- PubChem (2024). Bisphenol A. In: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol-A>
- PubChem (2024). Bisphenol AF. In : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/73864>
- PubChem (2024). Bisphenol B. In: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol-B>
- PubChem (2024). Bisphenol C. In: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/84677#section=Structures>
- PubChem (2024). Bisphenol F. In : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4_4_-Methylenediphenol
- PubChem (2024). Bisphenol S. In : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6626>
- Qiu, W. H., Yang, M., Liu, S., Lei, P. H., Hu, L., Chen, B., Wang, K. J. (2018) “Toxic effects of bisphenol S showing immunomodulation in fish macrophages” In: *Environmental Science & Technology*, 52, 831–838.
- Qiu, W., Yang, M., Liu, J., Xu, H., Luo, S., Wong, M., Zheng, C. (2019) “Bisphenol S-induced chronic inflammatory stress in liver via peroxisome proliferator-activated

- receptor gamma using fish in vivo and in vitro models” In: *Environmental Pollution*, 246, 963–971.
- Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B. (2014) “Behaviour and fate of per-fluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment:a review” In: *Water Research*, 50, 318-340.
- Redlich, O., Peterson, D. L. (1959) “A Useful Adsorption Isotherm. The Journal of Physical Chemistry”, 63, 1024-1024p.
- Reichenberg, D. (1953) “Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to Their Structure” III. Kinetics of Exchange, In: *Journal of the American Chemical Society*, 75, 589-597p.
- Research and Markets (2024). Global Bisphenol S Market Analysis: Plant Capacity, Location, Production, Operating Efficiency, Demand & Supply, End Use, Regional Demand, Company Share, Sales Channel, Manufacturing Process, Industry Market Size, 2015-2032. In: https://www.researchandmarkets.com/report/bisphenol?utm_source=GNE&utm_medium=PressRelease&utm_code=286v87&utm_campaign=1907371+-+Global+Bisphenol+S+Market+Analysis%3a+Growth%2c+Demand+%26+Supply+and+Industry+Trends+2015-2032&utm_exec=cari18prd
- Rocha, B. A., Azevedo, L. F., Gallimberti, M., Campuglia, A. D., Jr, F. B. (2015) “High levels of bisphenol a and bisphenol s in brazilian thermal paper receipts and estimation of daily exposure” In: *Journal of Toxicology and Environmental Health*.
- Rocha, O. R. S., Nascimento, G. E., Campos, N. F., Silva, V. L., Duarte, M.M.M.B. (2012) “Avaliação do Processo Adsorptivo Utilizando Mesocarpo de Coco Verde para Remoção do Corante Cinza Reativo Bf-2r.” In: *Química Nova*, 35, 1369–1374p.
- Rochester, J. R., Bolden, A. L. (2015) “Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes”. In: *Environmental Health Perspectives*, 127.

- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. (1998) “Textural and chemical characterization of carbons microporous” In: *Advances in colloid and interface Science*, 76 (77), 271-294p.
- Rykowska, I. e Wasiak, W. (2015) “Research trends on emerging environment pollutants - A review,” *Open Chemistry - De Gruyter Open*. 1353–1370.
- Sampaio, T. R. (2018). *Micropoluentes emergentes em águas de abastecimento público: estratégia analítica para priorização de mananciais e diagnóstico preliminar no DF*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 193p.
- Santana, J. S. (2013). *Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 118p.
- Shao, F., Xu, J., Jing, Y., Zhao, C., Zhu, X., Lu, C., Fu, Y., Zhang, J., Mu, R. (2022) “Pyrolytic utilization of a typical halophyte: Suaeda glauca—the excellent adsorbent raw material for bisphenol S removal” In: *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Silva, A. S. A. (2020a). *Remoção de micropoluentes de esgoto real por um sistema bardenpho modificado com biomassa suspensa e fixa no reator aeróbio e por ozonização*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 254p.
- Silva, R. C. (2020b). *Microextração líquido-líquido dispersiva na determinação de Bisfenóis (A, S, F, AF) e de Benzofenona em amostras aquosas reais e complexas: desenho experimental (DoE) e otimização de processos*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 97p.
- Silva, S. R. (2015). *Quantificação de substâncias com atividade estrogênica e caracterização da toxicidade embriolarval em zebrafish (Danio rerio) nos efluentes das Estações de Tratamento de Esgotos Sul e Norte e no Lago Paranoá, Brasília-DF*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 290p.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (2006) “Fundamentos de química analítica”. In: Editora Thomson, 8 ed, 1124p.

- Snoeyink, V. L., Summer, R. S. (1990) “Adsorption of organic compounds, Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies” In: *Mc Graw Hill*, 50 ed, 781–867.
- Sodré, F. F., Montagner, C. C., Locatelli, M. A. F., Jardim, W. F. (2007) “Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil)” In: *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, 2, 187-196.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A. (2012) “Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater” In: *Science of the Total Environment*, 416, 1-21p
- Sun, Q., Wang, Y., Li, Y., Ashfaq, M., Dai, L., Xie, X., Yu, C.P. (2017) “Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China” In: *Environmental Pollution*, 225, 542–549.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).” In: *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069.
- Tran, H.N., You, S., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H. (2017) “Mistakes and Inconsistencies Regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solutions: A Critical Review.” In: *Water Research*, 120, 88-116p.
- Ullah, H., Ambreen, A., Ahsan, N., Jahan, S. (2017) “Bisphenol S induces oxidative stress and DNA damage in rat spermatozoa in vitro and disrupts daily sperm production in vivo” In: *Toxicological and Environmental Chemistry*, 99, 953–965.
- Ullah, H., Jahan, S., Ul Ain, Q., Shaheen, G., Ahsan, N. (2016) “Effect of bisphenol S exposure on male reproductive system of rats: A histological and biochemical study” In: *Chemosphere*, 152, 383–391.
- Wang, J., Guo, X. (2022a) “Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications” In: *Chemosphere*, 309.

- Wang, T., Xue, L., Zheng, L., Bao, S., Liu, Y., Fang, T., Xing, B. (2021) “Biomass-derived N/S dual-doped hierarchically porous carbon material as effective adsorbent for the removal of bisphenol F and bisphenol S” In: *Journal of Hazardous Materials*, 416.
- Wang, W. W., Zhang, X. N., Wang, Z. H., Qin, J. Y., Wang, W., Tian, H., Ru, S. G. (2018) “Bisphenol S induces obesogenic effects through deregulating lipid metabolism in zebrafish (*Danio rerio*) larvae” In: *Chemosphere*, 199, 286–296.
- Wang, Y., Yang, T., Chen, J., Wen, S., Li, D., Wang, B., Zhang, Q. (2022b) “Multifunctional ferrocene-based photo-Fenton membrane: An efficient integration of rejection and catalytic process” In: *Separation and Purification Technology*, 298.
- Weber, W.J., Morris, J.C., (1963) “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. Journal of the Sanitary Engineering Division” In: *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60p.
- Wei, P., Zhao, F., Zhang, X., Liu, W., Jiang, G., Wang, H., Ru, S. (2018) “Transgenerational thyroid endocrine disruption induced by bisphenol S affects the early development of zebrafish offspring” In: *Environmental Pollution*, 243, 800–808.
- Wirasnita, R., Hadibarata, T., Yusoff, A. R. M., Yusop, Z. (2014) “Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch” In: *Water Air Soil Pollut.*, 225, 2148.
- Yang, X., Zhang, S., Liu, L., Ju, M. (2020) “Study on the long-term effects of DOM on the adsorption of BPS by biochar” In: *Chemosphere*, 242.
- Ye, X., Wong, L. Y., Kramer, J., Zhou, X., Jia, T., Calafat, A. M. (2015) “Urinary concentrations of bisphenol A and three other bisphenols in convenience samples of U.S. adults during 2000–2014” In: *Environmental Science & Technology*, 49, 11834–11839.
- Zago, J. F. (2010). *Influência das Características Físico-Químicas de Carvões Ativados na Adsorção de Saxitoxinas*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 182p.

- Zhang, H., Zhang, Y., Li, J., Yang, M. (2019) "Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China" In: *Science of the Total Environment*, 655, 607-613.
- Zhang, R., Liu, R. T., Zong, W. S. (2016) "Bisphenol S interacts with catalase and induces oxidative stress in mouse liver and renal cells" In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64, 6630–6640.
- Zhang, X., Han, X., Chang, C., Pan, L., Li, H., Xu, C. C. (2020a) "Bisphenol S adsorption with activated carbon prepared from corncob: optimization using response surface methodology" In: *International Journal of Chemical Engineering*.
- Zhang, Y., Ni., Z., Yao, J. (2020b) "Enhancement of the Activity of Electrochemical Oxidation of BPS by Nd-Doped PbO₂ Electrodes: Performance and Mechanism" In: *Water*, 12, 1317.
- Zhang, Z., Lin, L. H., Gai, Y. T., Hong, Y., Li, L. L., Weng, L. N. (2018) "Subchronic bisphenol S exposure affects liver function in mice involving oxidative damage" In: *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 92, 138–144.
- Zhao, C., Wang, Y., Zhao, R., Jiang, J. (2022) "Removal of bisphenol S from drinking water by adsorption using activated carbon and the mechanisms involved" In: *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 5289–5300.
- Zhao, C., Xie, P., Yong, T., Wang, H., Chung, A. C. K., Cai, Z. (2018b) "MALDI-MS Imaging Reveals Asymmetric Spatial Distribution of Lipid Metabolites from Bisphenol S Induced Nephrotoxicity" In: *Analytical Chemistry*, 90, 3196–3204.
- Zhao, F., Jiang, G., Wei, P., Wang, H., Ru, S. (2018a) "Bisphenol S exposure impairs glucose homeostasis in male zebrafish (*Danio rerio*)" In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 794–802.