



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARINA BARBOSA DE FARIAS

**ADSORÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE BISFENOL-A EM
MATERIAL ARGILOSO**

***ADSORPTION OF THE EMERGING CONTAMINANT BISPHENOL A BY CLAY-
BASED MATERIAL***

CAMPINAS

2021

MARINA BARBOSA DE FARIAS

**ADSORÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE BISFENOL-A EM
MATERIAL ARGILOSO**

***ADSORPTION OF THE EMERGING CONTAMINANT BISPHENOL A BY CLAY-
BASED MATERIAL***

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA MARINA
BARBOSA DE FARIAS, E ORIENTADA
PELA PROF.^A DR.^A MELISSA GURGEL
ADEODATO VIEIRA

CAMPINAS

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F225a Farias, Marina Barbosa de, 1994-
Adsorção do contaminante emergente bisfenol A em material argiloso /
Marina Barbosa de Farias. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Argila organofílica. 3. Contaminantes emergentes. I. Vieira,
Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Adsorption of the emerging contaminant bisphenol A by clay-based material

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Organophilic clay

Emerging contaminants

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Lucas Meili

Leonardo Vasconcelos Fregolente

Data de defesa: 05-08-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8342-1879>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0440634437612839>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de mestrado defendida por Marina Barbosa de Farias e aprovada em 05 de agosto de 2021 pela Comissão Examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof.^a Dr.^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Presidente e orientadora
Faculdade de Engenharia Química – FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Lucas Meili

Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Alagoas
Videoconferência

Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente

Faculdade de Engenharia Química – FEQ/UNICAMP
Videoconferência

A Ata de Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por me dar a força e a coragem necessárias para buscar meus objetivos.

Agradeço à minha família, em especial, meus pais, Lauriston e Rivânia, e minha irmã, Luana, pelo apoio incondicional e por acreditar mais em mim do que eu provavelmente mereço. Essa conquista é nossa.

Agradeço à minha avó (em memória) que, desde o primeiro dia que me mudei para Campinas, mandava mensagens diariamente para dizer que estava rezando por mim. A pandemia nos separou, mas tenho a certeza que ela continua a rezar e zelar por mim.

Agradeço à Letícia e à Wedja, que estiveram comigo nessa jornada desde o início e foram fontes de apoio e alegria em Campinas. Agradeço também à Bianca e à Clara, com certeza o mestrado foi mais leve com vocês.

Agradeço aos meus amigos de Maceió, que mesmo de longe se fazem presentes e nunca deixam de me apoiar.

Agradeço à professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira pela oportunidade e pela orientação durante todo o período do mestrado e à professora Meuris Gurgel Carlos da Silva pela colaboração.

Agradeço a todos os integrantes do LEA/LEPA que direta ou indiretamente contribuíram na realização dessa pesquisa, em especial ao Talles, à Giani e ao Thiago pela ajuda nas análises e discussões. E, principalmente, à Marcela, cuja ajuda na reta final do mestrado foi imprescindível para conclusão deste trabalho.

Agradeço ao programa de pós-graduação em Engenharia Química pela estrutura fornecida e ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) por contribuírem com as análises de caracterização.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Código de Financiamento 001), pela concessão da bolsa. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Proc. nº. 406193/2018-5 and 308046/2019-6) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. nº. 2017/18236-1 e 2019/11353-8), pelo suporte financeiro ao projeto de pesquisa. Agradeço também ao CENAPAD SP pelo auxílio e à SpectroChem por fornecer a argila.

RESUMO

O aumento do impacto das atividades antropogênicas no ambiente pode ser percebido pela crescente presença de contaminantes emergentes em diversas matrizes hídricas. Essas substâncias, apesar de serem encontradas em baixas concentrações, têm suscitado grande preocupação em virtude de sua potencial toxicidade. O bisfenol-A (BPA) é um dos compostos emergentes sintéticos mais detectados no ambiente e de alto destaque devido a sua alta capacidade de desregulação endócrina. Dessa forma, tecnologias avançadas de remediação de matrizes hídricas têm sido amplamente avaliadas. Esta Dissertação teve como objetivo a avaliação da adsorção como método de remoção de bisfenol A de meio aquoso. A argila organofílica do tipo bentonita, Spectrogel tipo-C foi selecionada como adsorvente devido a sua maior afinidade com o BPA. A dosagem de 0,064 g/50 mL e o diâmetro de 0,855 mm foram estabelecidos como condições ótimas pelo planejamento experimental de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e adotadas nos experimentos subsequentes. No estudo cinético, conduzido a 25°C, foi constatado que o tempo de equilíbrio de adsorção foi de 32 horas e o perfil cinético foi descrito pelo modelo matemático de pseudosegunda ordem. Ademais, a transferência de massa em filme externo foi identificada como a etapa controladora do processo. O estudo de equilíbrio revelou que a capacidade máxima de adsorção definida pelo modelo de Langmuir foi de 0,2831 mmol/g a 25°C e atingiu o máximo (0,4060 mmol/g) a 55°C. A isoterma de Freundlich obteve bom ajuste aos dados experimentais nas temperaturas de 15 e 25°C, e a de Dubinin-Radushkevich para as temperaturas de 40 e 55°C. Além disso, os ajustes dos modelos indicam que a superfície da Spectrogel tipo-C é energeticamente heterogênea. Do ponto de vista termodinâmico, o processo é endotérmico e espontâneo. O hidróxido de sódio promoveu a melhor eficiência de dessorção (77,8%). O projeto simplificado em batelada indicou que para remover 90% de BPA de 200 L de solução a 1 mmol/L é necessário 1,5 kg de argila. A argila Spectrogel tipo-C foi caracterizada antes e após o processo de adsorção. A argila foi classificada como montmorillonita, com a presença de quartzo e mica, a partir de análises de DRX e FTIR. As análises térmicas identificaram uma perda de massa significativa nas argilas natural e contaminada (38,2 e 40,07 %, respectivamente). A análise de BET expôs a baixa área superficial da argila, que possui baixo volume de micro e mesoporos, o que foi corroborado pela técnica de MEV que revelou a superfície irregular e pouco porosa da Spectrogel tipo-C. A análise EDX evidenciou que o sal aplicado na organofilização da argila é removido durante o processo de adsorção. No estudo da adsorção dinâmica do BPA em leito fixo, a concentração de 0,2 mmol/L e vazão volumétrica de 0,6 mL/min foram determinadas como as melhores condições operacionais, promovendo a capacidade de adsorção no ponto de saturação de 0,2151 mmol/g e porcentagem de remoção de 95% até o ponto de ruptura. O modelo proposto por Yan et al. apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais da curva de ruptura. A avaliação da vida útil da coluna revelou que o reuso da argila é possível por dois ciclos empregando-se NaOH como eluente. Cálculos teóricos baseados na teoria DFT avaliaram a reatividade do BPA em comparação a outros contaminantes emergentes. Em suma, a argila organofílica Spectrogel tipo-C apresentou resultados promissores para utilização futura em águas e efluentes contaminados com BPA.

Palavras-chave: desregulador endócrino; bisfenol A; adsorção; argila organofílica.

ABSTRACT

The increased impact of anthropogenic activities on the environment can be perceived by the growing presence of emerging contaminants in different water matrices. Despite being found in low concentrations, these substances have raised great concern due to their potential toxicity. Bisphenol-A (BPA) is one of the most detected synthetic emerging compounds in the environment and extensively known for its high capacity for endocrine disruption. Thus, advanced water remediation technologies have been widely evaluated. This dissertation aimed to evaluate adsorption as a method for removing bisphenol A from aqueous media. The bentonite type organophilic clay, Spectrogel type-C, was selected as an adsorbent due to its greater affinity with BPA. The dosage of 0.064 g/50 mL and the diameter of 0.855 mm were established as optimal conditions by the experimental design of Rotational Central Composite Design (RCCD) and adopted in subsequent experiments. In the kinetic study, conducted at 25°C, it was found that the adsorption equilibrium time was 32 hours and the kinetic profile was described by the pseudo-second order mathematical model. Furthermore, mass transfer on external film was identified as the rate-controlling step of the process. The equilibrium study revealed that the maximum adsorption capacity defined by the Langmuir model was 0.2831 mmol/g at 25°C and reached the maximum (0.4060 mmol/g) at 55°C. The Freundlich isotherm obtained good adjustment to the experimental data at temperatures of 15 and 25°C and the Dubinin-Radushkevich at 40 and 55°C. In addition, the fitting of these models indicates that the surface of Spectrogel type-C is energetically heterogeneous. From a thermodynamic point of view, the process is endothermic and spontaneous. Sodium hydroxide provided the best desorption efficiency (77.8%). The simplified batch design indicated that 1.5 kg of clay is required to remove 90% of BPA from 200 L of a 1 mmol/L solution. Spectrogel type-C clay was characterized before and after the adsorption process. The clay was identified as montmorillonite, with the presence of quartz and mica, based on XRD and FTIR analyses. The thermal analysis identified a significant mass loss in natural and contaminated clays (38.2 and 40.07%, respectively). The BET analysis revealed the low surface area of the clay and the low volume of micro and mesopores, which was corroborated by the SEM technique results that revealed the irregular and nonporous surface of Spectrogel type-C. The EDX analysis showed that the salt applied during the clay organophilization is removed during the adsorption process. In the study of the dynamic adsorption of BPA in a fixed-bed column, the concentration of 0.2 mmol/L and the volumetric flow of 0.6 mL/min were determined as the best-operating conditions, promoting the adsorptive capacity of 0.2151 mmol/g at the saturation point and 95% removal percentage at the breakthrough point. The model proposed by Yan et al. presented the best fit to the experimental data of the breakthrough curve. Evaluation of the useful life of the column revealed that the reuse of the clay is possible for two cycles using NaOH as eluent. Theoretical calculations based on DFT theory evaluated the reactivity of BPA and compared it to those of other emerging contaminants. In summary, the organophilic clay, Spectrogel type-C, showed promising results for future use in BPA-contaminated water and effluent.

Keywords: endocrine disruptors; bisphenol A; adsorption; organophilic clay.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Estrutura química do bisfenol A	22
Figura 2.2. Representação da síntese de bisfenol-A	23
Figura 2.3. Representação do processo de adsorção	32
Figura 2.4. Isotermas de fisissorção proposta pela IUPAC	34
Figura 2.5. Tipos de isoterma de adsorção descritas por McCabe, Smith e Harriott	44
Figura 2.6. Sistema de isotermas proposto por Giles et al. (1960)	44
Figura 2.7. Representação de curva de ruptura em leito fixo	51
Figura 2.8. Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO	60
Figura 2.9. Números de trabalhos sobre adsorção de BPA entre os anos de 2010 e 2021...	61
Figura 3.1. Porcentagem de remoção de diferentes bio/adsorvente na adsorção de bisfenol A	68
Figure 4.1. a) XDR analysis patterns for fresh and contaminated Spectrogel® type-C; b) FTIR spectroscopies for fresh and contaminated Spectrogel® type-C; c) Thermogravimetric, differential thermogravimetric, and differential thermal analyses for (1) fresh and (2) contaminated Spectrogel® type-C and (3) BPA	81
Figure 4.2. a) Diagram of BPA ionization, b) Impact of solution pH on the adsorption of BPA onto Spectrogel® type-C; c) Schematic representation of the possible mechanism of adsorption	84
Figure 4.3. (a) Fitted surface of the interactive effect of solution concentration (x_1) and adsorbent dosage (x_2) in the adsorption capacity of BPA onto Spectrogel®; (b) Plot of predicted values versus observed values.....	86
Figure 4.4. a) Adsorption kinetic curves in three different concentrations; Fitting of PFO, PSO and EMTR models to the experimental data at b) 0.064 mmol/L, c) 0.342 mmol/L and d) 0.736 mmol/L; e) Linear adjustment to surface diffusion model (Boyd et al. and Reichenberg) and f) Linear fit to intraparticle diffusion model.....	87
Figure 4.5. a) Equilibrium isotherms of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C; Adsorption isotherms models for BPA adsorption onto Spectrogel® type-C at temperatures of b) 15°C, c) 25°C, d) 40°C and e) 55°C	90
Figure 4.6. Adsorption isosteres for determining the isosteric heat of BPA adsorption onto Spectrogel® clay determined for the fixed values of adsorption capacities (q_e) 2.739; 6.850; 15.980 and 29.678 mg.g ⁻¹	93

Figure 4.7. Prediction of the amount of adsorbent mass (g) required to remove 20, 40, 60 and 90% of BPA from different volumes of solution.....	94
Figure 4.8. Desorption efficiency of BPA from Spectrogel® type-C of different eluent solutions: ultrapure water, sodium hydroxide, ethanol, methanol, sodium chloride and calcium chloride	95
Figure 4.1S. Pareto chart of effects.....	99
Figure 4.2S. Fitted surfaces responses a) Adsorbent dosage versus concentration; b) Mean diameter versus concentration and c) Mean diameter versus adsorbent dosage.....	99
Figure 4.3S. Equilibrium constant at different temperatures.....	100
Figure 4.4S. Simplified schematic representation of a batch adsorption.....	100
Figure 5.1. Micrographs of (a) fresh and (b) contaminated Spectrogel® type-C with 500x, 1,500x and 5,000x magnitude.....	116
Figure 5.2. N ₂ adsorption/desorption isotherm of fresh and contaminated Spectrogel® type-C.....	118
Figure 5.3. a) Hg intrusion as a function of pore sizes b) cumulative Hg intrusion as a function of the pressure before and after BPA adsorption.....	119
Figure 5.4. Breakthrough curves obtained for a) constant inlet concentration and varied flow rates, and b) constant flow rate and different inlet concentration.....	120
Figure 5.5. Adjustment of the mathematical model to the breakthrough curve obtained at $C_o = 0.2$ mmol/g and $Q = 0.6$ mL/min.....	122
Figure 5.6. a) Size of optimized BPA molecule; b) region of electrostatic potential, where blue corresponds to low electron density and red to strong electron density; and c) 3D plots of HOMO and LUMO orbitals where green refers to positive phase and pink to negative phase calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.....	128
Figure 5.1S. Fixed bed setup design.....	131
Figure 5.2S. Adjustments of Thomas, Yoon-Nelson, Yan et al., ILE and DualSD models for all the evaluated systems a) $Q = 0.6$ mL/min and $C_o = 0.2$ mmol/g; b) $Q = 0.6$ mL/min and $C_o = 0.3$ mmol/g; c) $Q = 0.6$ mL/min and $C_o = 0.4$ mmol/g; d) $Q = 0.8$ mL/min and $C_o = 0.4$ mmol/g and e) $Q = 1.0$ mL/min and $C_o = 0.4$ mmol/g.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas do bisfenol A	23
Tabela 3.1. Valores de porcentagem de remoção e capacidade adsorptiva de diferentes bio/adsorvente na adsorção de bisfenol A	67
Tabela 3.2. Teste de Tukey para a porcentagem de remoção dos diferentes bio/adsorventes.....	69
Table 4.1. Levels in which the CCRD was performed	76
Table 4.2. Experimental matrix with coded (x_1 , x_2 , x_3), real values (X_1 , X_2 , X_3) and the responses q (mmol.g^{-1} and mg.g^{-1}) and removal (%)......	76
Table 4.3. Parameters and equipment used for the characterization techniques applied for the evaluation of the adsorbent before and after the adsorptive process.....	80
Table 4.4. Parameters of kinetic models fitted to the experimental data of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C at different initial concentrations (0.064, 0.342 and 0.736 mmol.L^{-1})......	88
Table 4.5. Parameters of equilibrium models applied to the experimental data of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C at different temperatures (15, 25, 40 and 55°C)...91	91
Table 4.6. Comparison of Langmuir maximum adsorption capacity (q_{max}) of BPA applying distinctive adsorbents found in the literature.....	92
Table 4.7. Thermodynamic parameters of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C determined in different temperatures (15, 25, 40 and 55°C)	93
Table 4.8. Risk-categorization and toxicity of ultrapure water, sodium hydroxide, ethanol, methanol, sodium chloride and calcium chloride based on the Australian Inventory Multi-tiered Assessment and Prioritization (IMAP) data.....	96
Table 4.1S. Effect of the factors adsorbent dosage (x_1), concentration (x_2) and mean diameter (x_3) on the adsorption capacity (mmol/g).....	101
Table 4.2S. Analysis of variance (ANOVA) for the statistic model of adsorption capacity.....	101
Table 4.3S. Isosteric heat of adsorption for different adsorption capacities.....	101
Table 5.1. Equations of the mathematical models applied to the breakthrough data of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C.....	114
Table 5.2. Average chemical composition of the Spectrogel® type-C prior to and after the BPA adsorption (herein, carbon and oxygen were neglected).....	117

Table 5.3. BET, density and porosity data for the Spectrogel® type-C before and after the BPA adsorption.....	118
Table 5.4. Efficiency parameters obtained for the breakthrough curves of the BPA fixed-bed adsorption onto Spectrogel® type-C.....	120
Table 5.5. Parameters of fitted models of Thomas, Yoon-Nelson, Yan et al., DualSD, and ILE determined for the adsorption of BPA onto Spectrogel® type-C.....	123
Table 5.6. Efficiency parameters of adsorption and desorption of BPA.....	126
Table 5.7. DFT-based quantum-chemical descriptors calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.....	129
Table 5.1S. Times in which the samples were collected during the fixed-bed adsorption assays.....	132
Table 5.2S. Operational parameters of fixed-bed BPA adsorption with different adsorbents and their calculated Thomas rate constant and adsorption capacity.....	134
Table 5.3S. Bond lengths of optimized BPA molecule.....	135
Tabela 6.1. Parâmetros experimentais obtidos na condição de 0,6 mL/min e 0,2 mmol/g.....	144

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1 Motivação à pesquisa.....	15
1.2 Objetivos.....	17
1.3 Apresentação da dissertação em capítulos.....	18
2. Revisão bibliográfica.....	20
2.1 Contaminantes emergentes	20
2.1.1 Desreguladores endócrinos	21
2.2 Bisfenol-A	21
2.2.1 Propriedades físico-químicas do bisfenol-A	23
2.2.2 Fontes de contaminação	23
2.2.3 Bisfenol A e toxicidade genética.....	26
2.2.4 Limites de toxicidade	27
2.2.5 Legislação.....	28
2.2.6 Métodos de remoção de bisfenol-A	28
2.3 Adsorção: aspectos gerais.....	31
2.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção	32
2.4 Adsorventes	33
2.5 Argilas	35
2.5.1 Argilas bentoníticas.....	36
2.6 Avaliação do processo de adsorção	38
2.6.1 Cinética e modelos cinéticos de adsorção	38
2.6.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem.....	38
2.6.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem	39
2.6.1.3 Modelo de resistência à transferência de massa em filme externo	40
2.6.1.4 Modelo de difusão intrapartícula.....	41
2.6.1.5 Modelo de Boyd.....	41
2.6.2 Isotermas e modelos de equilíbrio de adsorção.....	43
2.6.2.1 Modelo de Langmuir	45
2.6.2.2 Modelo de Freundlich	46
2.6.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich	46
2.6.3 Estudo termodinâmico.....	48
2.6.3.1 Calor isostérico.....	49
2.7 Adsorção em sistema dinâmico de leito fixo e modelos de curva de ruptura	50
2.7.1 Modelagem matemática das curvas de ruptura	53

2.7.1.1	Modelo de Thomas.....	53
2.7.1.2	Modelo de Yoon-Nelson	54
2.7.1.3	Modelo de Yan e colaboradores.....	55
2.7.1.4	Modelo de equilíbrio local instantâneo (ILE)	55
2.7.1.5	Modelo de difusão de sítio duplo (DualSD)	56
2.8	Modelagem molecular	58
2.9	Background: processos adsorptivos na remoção do bisfenol A	61
2.10	Considerações acerca da revisão de Literatura.....	64
3.	Teste de afinidade do Bisfenol A com diferentes bio/adsorventes.....	65
3.1	Introdução.....	65
3.2	Materiais e métodos.....	65
3.2.1	Preparo dos bio/adsorventes.....	66
3.2.2	Preparo do adsorbato.....	66
3.2.3	Teste de afinidade.....	66
3.3	Resultados e discussão	67
3.4	Conclusão	69
	References.....	70
4.	Adsorção de bisfenol A em banho finito.....	72
4.1	Introduction	73
4.2	Material and methods	74
4.2.1	Organoclay adsorbent.....	74
4.2.2	Bisphenol A solution preparation.....	74
4.2.3	Influence of initial solution pH	75
4.2.4	Experimental design.....	75
4.2.5	Adsorption kinetics	76
4.2.6	Adsorption isotherms	77
4.2.7	Adsorption thermodynamics	78
4.2.8	Simplified batch adsorption design.....	79
4.2.9	Clay characterization.....	80
4.2.10	Desorption tests	80
4.3	Results and discussion.....	81
4.3.1	Clay characterization.....	81
4.3.2	Influence of initial solution pH	83
4.3.3	Experimental design.....	85
4.3.4	Adsorption kinetics	86

4.3.5	Adsorption isotherms	89
4.3.6	Adsorption thermodynamics	92
4.3.7	Simplified batch design	94
4.3.8	Desorption assays	95
4.3.9	Mechanisms of BPA uptake by Spectrogel® type-C	96
4.4	Conclusion	97
	APPENDIX 4.A Supplementary Material	99
	References	102
5.	Adsorção de Bisfenol A em Leito Fixo	108
5.1	Introduction	109
5.2	Experimental methodology	110
5.2.1	Adsorbent	110
5.2.2	BPA solution	110
5.2.3	Organoclay characterization	111
5.2.4	Fixed-bed adsorption assays	112
5.2.5	Adsorption/Desorption cycles	113
5.3	Mathematical and molecular modelling	113
5.3.1	Mathematical modelling	113
5.3.2	Models' adjustment evaluation	115
5.3.3	Molecular modelling	115
5.4	Results and discussion	116
5.4.1	Organoclay characterization	116
5.4.2	Fixed-bed adsorption	119
5.4.3	Mathematical modelling	121
5.4.4	Comparison of BPA fixed-bed adsorption with other adsorbents	124
5.4.5	Adsorption/Desorption assays	126
5.4.6	Calculation of DFT-based reactivity descriptors	127
5.5	Conclusion	130
	APPENDIX 5A. Supplementary file	131
	References	136
6.	Discussão Geral	142
7.	Conclusões e perspectivas futuras	147
8.	Produção científica gerada no período	149
9.	Referências	150
	ANEXO A. Licença de publicação de artigo na dissertação	168

1. Introdução

1.1 Motivação à pesquisa

O acesso a água de qualidade tornou-se um dos maiores desafios do século XXI. O crescente aumento das atividades antropogênicas tem influência direta nos correntes impactos ambientais. Continuamente, efluentes industriais e domésticos atingem diversos corpos de água, de forma a aumentar a carga de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nestes e degradá-los além da sua capacidade de regeneração natural (GEISSEN et al., 2015). Nessa conjuntura, uma nova classe de poluentes, denominada contaminantes emergentes, têm suscitado grande preocupação.

Os contaminantes emergentes são compostos naturais e sintéticos, presentes em baixas concentrações, que recebem essa intitulação devido ao limitado conhecimento sobre sua ocorrência, destinação e possíveis efeitos impostos a saúde humana e animal (LAPWORTH et al., 2012). Essa classificação abrange novos compostos que são continuamente sintetizados, mas também aqueles que são lançados no ambiente há décadas, todavia só foram detectados recentemente em virtude da aplicação de avançadas técnicas analíticas (DEY; BANO; MALIK, 2019; GEISSEN et al., 2015). Dentre estes contaminantes, têm-se os disruptores endócrinos, grupo no qual enquadra-se o bisfenol-A (BPA), um dos compostos mais comuns na indústria do plástico.

O BPA é um composto orgânico sintético majoritariamente utilizado na produção de policarbonatos e resinas epóxi. Dessa forma, o BPA está presente em uma variedade de produtos diários como recipientes reutilizáveis, garrafas de água, latas de alimentos e papéis térmicos (MIYAGAWA; SATO; IGUCHI, 2016). Sua ampla empregabilidade se deve à propriedade de garantir características importantes a esses produtos, como resistência térmica e mecânica, leveza, maleabilidade e aderência. Contudo, o BPA é um composto de significativa toxicidade, capaz de causar desregulação no sistema endócrino, mesmo em baixas concentrações (ALLARD; COLAIÁCOVO, 2011). Apesar de não haver uma correlação absoluta entre a exposição ao BPA e doenças específicas, os dados atuais embasam uma forte associação do aumento dos níveis desse composto ao crescente desenvolvimento de cânceres hormono-dependentes, obesidade e desordens nos sistema imunológico, reprodutivo e neurológico (LA MERRILL et al., 2020).

Devido às incertezas relacionadas a esse contaminante, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da Resolução RDC n. 41/2011, proíbe a fabricação e importação de mamadeiras e recipientes similares que contenham BPA em sua composição, e determina o limite máximo de migração de 0,6 mg de BPA/kg de alimento para os demais

usos (BERNARDO et al., 2015; “Bisfenol A - Anvisa”, 2020). Contudo, a legislação vigente no Brasil ainda não estabelece limites de BPA para água de consumo humano.

A incorreta disposição de efluentes é uma importante fonte de contaminação de corpos hídricos por BPA; estima-se que no Brasil, cerca de 57,4% dos efluentes não recebem tratamento algum (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017). Em decorrência, níveis significativos de BPA já foram detectados em diversas amostras coletadas em rios do Paraná (FROEHNER et al., 2011), de Minas Gerais (MOREIRA et al., 2011), de São Paulo (MACHADO et al., 2016) e do Rio Grande do Sul (PETEFFI et al., 2019), principalmente perto de áreas industriais e de grande densidade populacional.

A má gestão de resíduos atrelada à relativa ineficiência dos processos tradicionais na remoção de micro contaminantes tem impulsionado a busca por tecnologias de polimento para otimizar a remediação de corpos aquáticos. Nessa conjuntura, processos não convencionais avançados como a adsorção, os processos oxidativos avançados, a biodegradação e a separação por membranas têm sido gradativamente mais estudados (SARKAR et al., 2019).

A adsorção é um dos métodos de destaque na remoção de micro contaminantes em virtude de características como a relativa simplicidade de operação, a aplicabilidade na remoção de compostos diluídos, a não adição de subprodutos tóxicos e o bom custo benefício do processo (ALI; GUPTA, 2007). No que se refere ao processo, o carvão ativado é o adsorvente de uso mais abrangente em escala comercial (GRASSI et al., 2012). Apesar da sua alta eficiência e aplicabilidade em múltiplos contaminantes, o alto custo de produção e dificuldades no processo de regeneração restringem seu amplo uso. Dessa forma, torna-se pertinente a busca por materiais adsorventes não-convencionais de baixo custo e eficiência equivalente, que apresentem propriedades físico-químicas adequadas, abundância e alta capacidade adsorvida, para que o processo tenha bom custo-benefício (CRINI, 2006; CRINI et al., 2019).

Os materiais argilosos estão entre os mais promissores adsorventes alternativos. As argilas são materiais naturais, abundantes, não nocivos, com boa reatividade e economicamente viáveis. Industrialmente, elas já são utilizadas como peneiras moleculares, suporte catalítico e como materiais filtradores e clarificadores (SANTOS et al., 2002). Sua aplicação como adsorventes alternativos se deve a características favoráveis ao processo de adsorção como a alta área superficial, estrutura porosa, estabilidade mecânica e química e capacidade de troca iônica (BIBI et al., 2016; GUGGENHEIM; MARTIN, 1995).

Em razão de sua versatilidade, as argilas bentoníticas são um dos materiais argilosos mais utilizados industrialmente (ALVES et al., 2016; SILVA; FERREIRA, 2008). Apesar de naturalmente possuir características favoráveis ao processo de adsorção, esses materiais podem

ainda ser aperfeiçoados através de processos físico-químicos (BARAKAN; AGHAZADEH, 2021). A inserção de moléculas orgânicas entre as camadas estruturais do material argiloso para a obtenção de argilas organofílicas é um dos métodos de modificação mais utilizados. A funcionalização da argila intensifica sua capacidade de adsorção e expande sua gama de aplicabilidades (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; VAZZOLER; VALENZUELA-DÍAZ; VAZZOLER, 2014).

Dessa forma, considerando a relevância da contaminação das matrizes hídricas, pretende-se, com o presente trabalho contribuir na área ambiental para a melhoria da qualidade da água, por meio do estudo da adsorção como tratamento terciário e utilizando uma argila organofílica como material adsorvente de baixo custo. A argila brasileira do tipo bentonita Spectrogel tipo-C, funcionalizada com o sal quaternário dialquil dimetil amônio, já foi aplicada de forma eficiente em estudos de remoção de fármacos e hidrocarbonetos aromáticos desenvolvidos no grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia Ambiental/Laboratório de Engenharia de Processos Ambientais (LEA/LEPA) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ)/Unicamp, o que levou ao interesse na investigação de sua aplicabilidade ao BPA.

1.2 Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho foi analisar o processo de adsorção de bisfenol A em solução aquosa utilizando a argila organofílica do tipo bentonita Spectrogel tipo-C como adsorvente alternativo e de baixo custo. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram desenvolvidos:

- Avaliar a afinidade do bisfenol A com diferentes adsorventes para definição do sistema mais promissor;
- Avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais concentração inicial de bisfenol A, dosagem de adsorvente e diâmetro da partícula de argila, na eficiência da capacidade adsorptiva por meio de planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR);
- Efetuar o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção de bisfenol A em sistema estático de banho finito; determinar as grandezas termodinâmicas e aplicar modelos matemáticos aos dados experimentais;
- Realizar testes em banho finito para a dessorção de bisfenol A da argila Spectrogel tipo-C avaliando diferentes eluentes;

- Estudar a adsorção de bisfenol A em sistema de leito fixo, a fim de investigar os efeitos da vazão de alimentação e da concentração inicial de adsorbato no processo de adsorção e aplicar modelos matemáticos aos dados experimentais;
- Avaliar o tempo de vida útil da coluna por meio do estudo de ciclos de adsorção/dessorção para regeneração do adsorvente;
- Realizar modelagem molecular do adsorbato por meio de cálculos baseados na teoria DFT para a obtenção de descritores químico-quânticos;
- Caracterizar a argila Spectrogel tipo-C antes e após o processo adsorção para elucidar os possíveis mecanismos de adsorção.

1.3 Apresentação da dissertação em capítulos

Essa dissertação foi estruturada em forma de capítulos que se referem às etapas propostas e desenvolvidas nesse trabalho. Os resultados dos estudo de adsorção em banho finito e em leito fixo estão aqui apresentados na forma de artigos científicos no formato de periódicos internacionais que já foram submetidos para revisão.

No Capítulo 2, aborda-se a problemática da contaminação de corpos hídricos por contaminantes emergentes, tendo como foco o bisfenol A. É apresentada uma revisão de literatura sobre a ocorrência, as fontes de contaminação e a toxicidade desse composto. São discutidos aspectos do processo de adsorção e do uso de adsorventes alternativos, em especial os materiais argilosos. Além disso, é feita uma exposição dos modelos cinéticos, de equilíbrio, de curvas de ruptura e de modelagem molecular utilizados neste trabalho.

O Capítulo 3 apresenta o teste de afinidade, etapa fundamental para o estabelecimento do sistema adsorativo mais promissor. Para tanto foram analisadas as argilas Verde-lodo, Bofe, Fluidgel, Vermiculita e Spectrogel tipo-C; e resíduos da alga marrom *Sargassum filipendula* e blendas de sericina e alginato.

O Capítulo 4 apresenta o artigo intitulado “*Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto organoclay: experimental design, kinetic, equilibrium and thermodynamic study*”. Este artigo teve como objetivo avaliar a adsorção em banho finito de bisfenol A usando a argila Spectrogel tipo-C. Foram realizados estudos cinéticos, de equilíbrio, termodinâmico, além de testes de dessorção e análises de caracterização da argila antes e após o processo de adsorção.

No Capítulo 5, o estudo da adsorção dinâmica do bisfenol A em leito fixo empacotado com Spectrogel tipo-C está apresentado no artigo intitulado “*Fixed-bed adsorption of Bisphenol A onto organoclay: characterization, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors*”. Foram analisadas experimentalmente a influência das condições operacionais na eficiência da coluna e capacidade de regeneração do adsorvente através de ciclos de adsorção e dessorção. Ademais, foram realizadas análises de caracterização do adsorvente, modelagem matemática das curvas de ruptura, modelagem molecular do adsorbato.

Por fim, nos Capítulos 6 e 7 são apresentadas, respectivamente, uma discussão geral dos resultados obtidos durante a elaboração desta Dissertação; e conclusões gerais e perspectivas futuras acerca do uso de adsorção de contaminantes emergentes.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Contaminantes emergentes

A água é um dos recursos fundamentais para garantir a qualidade de vida para o ser humano e o equilíbrio de ecossistemas. Com o crescimento populacional, a urbanização, o desenvolvimento industrial e agrícola e as mudanças climáticas, o acesso a água limpa e de qualidade tornou-se gradativamente mais difícil (DEY; BANO; MALIK, 2019). Essas condições sobrecarregam os corpos aquáticos devido à liberação de efluentes com elevadas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. Estima-se que a contaminação de meios aquáticos superficiais ameace a saúde de dezenas de milhões de pessoas no mundo, dado que as águas residuais, sem tratamento ou com tratamento ineficiente, podem atingir fontes de água potável, para irrigação e matrizes destinadas a fim recreativos (BERGMAN et al., 2012)

Esse cenário impulsionou um notável crescimento da preocupação com uma classe de poluente denominada de contaminantes emergentes. Esta denominação deve-se ao restrito conhecimento sobre a ocorrência e os verdadeiros impactos que esses componentes podem acarretar à saúde humana e ao meio ambiente. Os contaminantes emergentes são um grupo de compostos químicos, naturais ou sintéticos, presentes no ambiente em baixas concentrações, geralmente entre nanogramas e microgramas por litro (ng/L - µg/L). Presume-se que a contaminação a partir dessa classe de compostos ocorra de forma constante há algumas décadas, contudo sua detecção, categorização e monitoramento só foi possível devido ao desenvolvimento de sofisticadas técnicas analíticas (DEY; BANO; MALIK, 2019; LAPWORTH et al., 2012).

Com o aumento do impacto antropogênico, a relação de contaminantes emergentes identificados cresce a cada ano. Uma importante fonte de informação acerca desses compostos é o projeto NORMAN, que foi criado com o intuito de monitorar e manter um banco de informações sobre os contaminantes detectados até o momento. Esse banco de dados é sustentado a partir de parcerias entre laboratórios, centros de pesquisa, indústria e academia, com participantes em mais de 20 países. Atualmente, a lista contém 1036 compostos e seus subprodutos, advindos de biotransformação (DEY; BANO; MALIK, 2019; “Emerging substances | NORMAN Network”, 2016; PEÑA-GUZMAN et al., 2019). A classificação dos contaminantes emergentes pode ser feita de acordo com sua fonte ou suas características, de modo geral, as categorias principais são: fármacos, produtos de cuidado pessoal, disruptores endócrinos, aditivos alimentícios, drogas ilícitas, filtros UV, pesticidas e retardadores de chama (PEÑA-GUZMAN et al., 2019).

2.1.1 Desreguladores endócrinos

Desreguladores endócrinos são compostos naturais ou sintéticos que interferem no funcionamento apropriado de glândulas endócrinas. Eles são capazes de imitar hormônios endógenos, bloquear a interação entre os hormônios com seus respectivos receptores ou se ligar ao receptor dentro da célula impedindo que o hormônio natural se fixe. A constante exposição a esses contaminantes pode causar consequências duradouras à saúde e até ter efeitos em gerações futuras (MICHAŁOWICZ, 2014; MONNERET, 2017; TIJANI et al., 2016).

Em relação à animais selvagens, a literatura apresenta extensos estudos sobre mecanismos de ação de desreguladores endócrinos e seus efeitos em diversos eixos hormonais em espécies de invertebrados e vertebrados. Em humanos, apesar de dados indicando forte ligação entre a exposição a esses compostos e casos de doenças estarem mais embasados, não há ainda informações suficientes para estabelecer uma relação definitiva de causa e efeito devido aos longos períodos de latência entre a exposição e os efeitos (TUBBS; MCDONOUGH, 2017). Segundo a *World Health Organization* (WHO), o contato com os desreguladores endócrinos pode induzir doenças nos sistemas endócrino, reprodutivo, nervoso, imunológico e cardiorrespiratório (BERGMAN et al., 2012).

Essa classe de contaminantes pode ser classificada de acordo com sua fonte e/ou finalidade. Os desreguladores naturais podem ser estrogênios, principalmente estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e estriol (E3); androgênios, como a di-hidrotestosterona e os fitoestrogênios. Os desreguladores endócrinos sintéticos são encontrados em diversas áreas: (i) agricultura, a exemplo de herbicidas, pesticidas e fungicidas; (ii) industriais e seus subprodutos, como ftalatos, bifenilas policloradas (PCB), bisfenol-A e alquifenóis; e (iii) farmacêuticos, como o estrogênio sintético, 17α -etinilestradiol (EE2) (BILA; DEZOTTI, 2007; DE AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

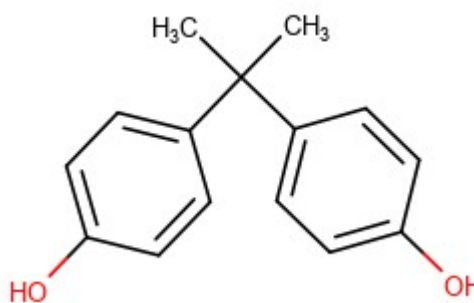
O BPA é um desregulador endócrino sintético comumente liberado no ambiente. Estudos realizados em diversos países indicam sua presença em mais de 90% da população avaliada. Essa substância apresenta toxicidade e atividade estrogênica, mesmo em baixas concentrações (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017).

2.2 Bisfenol-A

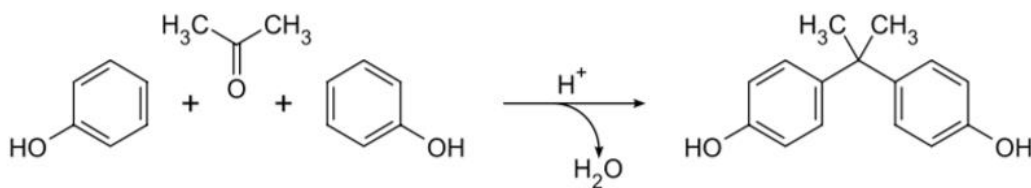
Bisfenol-A, 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (Figura 2.1), é um composto orgânico amplamente sintetizado pela indústria do plástico, sendo um dos mais produzidos em larga escala mundialmente. Devido a suas propriedades de reticulação polimérica, o BPA é o

monômero principal na produção de polycarbonatos (PC) e de resinas epóxi, sendo estes os seus maiores mercados de destino. Outro uso secundário expressivo desse composto é como aditivo nas produções de policloreto de vinila (PVC), resinas de poliéster insaturado, poliacrilato, poliamida, resinas de polieterimida e polissulfona, retardantes de chama, papel térmico e selantes dentários. O BPA confere resistência térmica e mecânica, transparência e leveza ao polycarbonato, características que o fazem presente em uma multiplicidade de produtos diários, desde garrafas de água, recipientes retornáveis e reutilizáveis a CDs e DVDs. As resinas epóxi têm como propriedades a resistência, aderência e maleabilidade; e estão presentes em revestimentos de latas de alimentos e bebidas, tampas de recipientes de vidro e papéis térmicos (ALLARD; COLAIÁCOVO, 2011; BERNARDO et al., 2015; MICHAŁOWICZ, 2014; ZANDONÁ et al., 2018).

Figura 2.1 Estrutura química do bisfenol A



O BPA foi primeiramente mencionado, em 1891, pelo químico Aleksandr Dianin, mas sua síntese foi executada apenas por Theodor Zincke em 1905. A obtenção do BPA é realizada através da reação de fenol com acetona, na proporção de 2:1, na presença de um catalisador ácido, tendo como subproduto a água (Figura 2.2). A importância do uso do BPA tornou-se notória em meados do século 20, quando o químico Hermann Schnell sintetizou polycarbonato através da reação do BPA com fosgênio (cloreto de carbonila, COCl_2), permitindo que esse material fosse produzido em escala industrial (ALLARD, 2014; ALLARD; COLAIÁCOVO, 2011). A obtenção de BPA cresceu exponencialmente através dos anos; no início da década de 1990, a taxa de produção foi de, aproximadamente, 8 mil toneladas; em 2006, foi de 3.9 milhões de toneladas e estima-se que essa produção atinja a taxa de 7.5 milhões de toneladas até o fim de 2023. Atualmente, cerca 1000 toneladas de BPA são liberadas na atmosfera anualmente através da síntese, queima de lixo doméstico, eletrônico e industrial (BALLESTEROS-GÓMEZ; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2009; DARBRE, 2015; “Global Bisphenol A Market Report 2018: Analysis 2013-2017 & Forecasts 2018-2023”, 2018).

Figura 2.2 Representação da síntese de bisfenol-A

Fonte: Bernardo et al. (2015)

2.2.1 Propriedades físico-químicas do bisfenol-A

À temperatura ambiente, o bisfenol A é um sólido, branco, cristalino. Algumas de suas principais propriedades estão expostas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades físico-químicas do bisfenol A

Bisfenol - A	
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Número do CAS	80-05-7
Massa molar (g.mol⁻¹)	228,29
Constante de ionização (pKa)	9,59-11,30
Solubilidade em água a 25°C (mg.L⁻¹)	120-300
Solúvel	Etanol, éter, benzeno
Massa específica a 25°C (g.cm⁻³)	1,195
Ponto de fusão (°C)	155-160

Fontes: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database, 2018; ZIELIŃSKA et al., 2019.

2.2.2 Fontes de contaminação

A exposição humana ao BPA intensificou-se nos últimos anos devido ao aumento na produção desse composto e no uso de materiais poliméricos, principalmente à base de policarbonato e resina epóxi. As principais rotas de contaminação são por via ocupacional, alimentar e ambiental (BERNARDO et al., 2015).

Ocupacional

Os riscos ocupacionais estão atrelados majoritariamente a trabalhadores que lidam diretamente com a produção e tratamento do BPA e com a síntese de resinas epóxi, através da inalação e do contato direto com a pele. Foi observado que 90% dos funcionários de diversas indústrias chinesas apresentaram altas concentrações do composto em sua urina e em alguns casos dermatites alérgicas devido ao contato dérmico contínuo (MICHAŁOWICZ, 2014). Um estudo realizado em fábricas de policarbonato em Taiwan, demonstrou que durante o processo de aquecimento há aumento das partículas de BPA aerotransportadas; essas se depositam principalmente nas cavidades nasais, nos alvéolos pulmonares e na traqueia dos trabalhadores. As concentrações identificadas variaram de 32,28 a 49,97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (RIBEIRO; LADEIRA; VIEGAS, 2017). Essa tendência também é observada em operadores de caixa que utilizam papel térmico diariamente. Ndaw et al. (2016) constataram que os níveis de BPA na urina de operadores de caixa foram 2,5 vezes maior do que em pessoas que não estão expostas a riscos ocupacionais.

Alimentar

A principal forma de contaminação humana por BPA é através da ingestão direta por alimentos. Essa exposição é consequência da migração do BPA presente em recipientes de policarbonato e naqueles que são revestidos com resinas epóxi para o alimento neles armazenado (BERNARDO et al., 2015). A transferência de BPA presente em materiais de policarbonato pode acontecer por difusão de BPA residual ou pela hidrólise do próprio policarbonato. Constatou-se que a degradação desse tipo de material plástico é influenciado por alguns fatores como temperatura e pH a que são submetidos, o tipo alimento conservado e o tempo de utilização (BERNARDO et al., 2015; KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006). Nam, Seo e Kim (2010) identificaram que em mamadeiras novas, a base de policarbonato, a transferência de BPA para água foi de 0,03 ppb e 0,13 ppb, a 40 °C e 95 °C, respectivamente; enquanto que em mamadeiras com 6 meses de uso essa migração elevou-se significativamente para 0,18 ppb e 18,47 ppb, sob as mesmas temperaturas.

Assim como em recipientes plásticos, latas revestidas com resinas epóxi transferem BPA para os alimentos em conserva. Além dos fatores que influenciam na transferência de BPA dos plásticos, as resinas são influenciadas pelas características da sua manufatura, como temperatura, tempo de aquecimento e condições de armazenamento (VANDENBERG et al., 2007). O tipo de alimento também exerce influência sobre a transferência do contaminante. Tzatzarakis et al. (2017) reportaram que a quantidade de BPA presente em alimentos sólidos é maior do que em alimentos líquidos (33.4 ng/g e 2.70 ng/g, respectivamente), tendência que foi

observada anteriormente (GONZÁLEZ et al., 2020) . González et al. (2020) avaliaram uma variedade de alimentos enlatados e detectaram a presença de BPA em 93% das amostras, com concentração média de 22,49 µg/kg. Contudo, as amostras de aspargos em conserva apresentaram concentração média de 88.66 µg/kg, valor que ultrapassa o limite proposto pela Comissão Europeia (50 µg/kg).

Um estudo realizado na Arábia Saudita avaliou um total de trinta e quatro bebidas carbonatadas de diferentes sabores, origens e materiais de embalagem. Os autores constataram a presença de BPA em latas (0,64-11,41 µg/L) e garrafas de vidro (1,92-29,56 µg/L) e de plástico tereftalato de polietileno (PET) (0,37-21,83 µg/L). A significativa presença de BPA em bebidas de garrafas de vidro é de certa forma inesperada e um indicativo de que a contaminação alimentar não limita-se à cadeia de embalagens, mas é influenciada pela ubiquidade desse contaminante no ambiente (KHAN et al., 2021).

Ambiental

Níveis significativos de BPA são atualmente encontrados em corpos aquáticos, e um dos principais fatores que contribuem para essa contaminação é a disposição de águas residuais de indústrias que sintetizam ou utilizam esse composto. Esse fato está diretamente relacionado com a implementação de tratamentos convencionais nessas águas residuais que não removem o BPA adequadamente (KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006). Uma pesquisa, realizada em 66 rios da China, identificou a presença expressiva de BPA na água (240 a 5680 ng/L), animais aquáticos (116,13 a 477,42 ng/g e solos (38,70 a 2960,86 ng/g). Dentre as amostras coletadas, as maiores concentrações desse contaminante foi detectada em áreas perto de indústria fabricantes de matérias-primas plásticas (LIN et al., 2017).

No Brasil, BPA foi identificado em todas as amostras coletadas em diversos pontos do rio Iguassu, na região metropolitana de Curitiba (0,62 a 12,61 µg/L). As maiores concentrações foram medidas em regiões próximas a indústrias e de maior densidade populacional (FROEHNER et al., 2011). No Rio das Velhas (Minas Gerais), concentrações de BPA também foram detectadas em todas as amostras em concentrações que variaram entre 8,6 e 168,3 ng/L (MOREIRA et al., 2011). Na bacia do rio Sinos (Rio Grande do Sul), a concentração variou entre não detectável e 517 ng/L e 77,7% das amostras apresentaram alto grau de ecotoxicidade (PETEFFI et al., 2019).

Outras fontes de contaminação aquática, principalmente de águas subterrâneas, e de solo são esgoto e efluentes de aterros sanitários, nos quais acontece o lixiviamento de materiais plásticos. Os níveis de BPA encontrados variam significativamente de acordo com o tipo e a

origem do efluente. Yamamoto et al. (2001) constataram a presença de BPA em diferentes aterros sanitários, no Japão, em concentrações que variaram de 1,3 a 17.200 µg/L. Na Alemanha, um estudo determinou uma concentração média de 3.600 µg/L de BPA no lixiviado puro (VANDENBERG et al., 2007). Na China, níveis de BPA superiores a 100 µg/kg foram observados em locais de descarte e reciclagem de lixo eletrônico (CORRALES et al., 2015; HUANG et al., 2014).

A exposição humana também pode acontecer via ar e poeira, em virtude do elevado volume de BPA lançado na atmosfera, principalmente através da queima de lixo doméstico e eletrônico (CORRALES et al., 2015). Apesar de obter uma menor capacidade de transporte através do ar e uma rápida meia-vida de oxidação, um estudo feito em 120 casas identificou a presença de BPA na poeira em 86% delas, variando entre 0,2 e 17,6 µg/g. Também foi detectada, nesse mesmo estudo, a presença de 2 a 208 ng/m³ de BPA em amostras de ar no interior e exterior de residências (KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006; RUDEL et al., 2003). Fu e Kawamura (2010) identificaram que as concentrações atmosféricas de aerossol de BPA em áreas urbanas da Índia, da China, do Japão, da Nova Zelândia e dos Estados Unidos (0.004 a 17 ng/m³) foram superiores aquelas medidas em áreas rurais da China e da Alemanha (0.005 a 0.2 ng/m³). Esse estudo também indicou áreas industriais e de maior densidade populacional agem como emissoras de BPA para a atmosfera de áreas mais do planeta, já que níveis de BPA foram detectados em ilhas remotas dos oceanos Pacífico e Índico e regiões polares (FU; KAWAMURA, 2010).

2.2.3 Bisfenol A e toxicidade genética

Em virtude à constante exposição e de forma geral ao menor período entre gerações, a maior parte dos estudos sobre as consequências do contato com o BPA têm como referência animais. Disfunções em tecidos metabólicos, no cérebro, nos sistemas reprodutivos e lesões cancerígenas em glândulas mamárias e na próstata foram identificadas em roedores. Espécies invertebradas, peixes e anfíbios também mostraram suscetibilidade ao contaminante; problemas de desenvolvimento, de divisão celular, de crescimento e de masculinização/feminilização foram algumas das consequências constatadas (FLINT et al., 2012). No fenótipo humano, a maioria dos estudos são de corte transversal o que limita uma relação absoluta de causa-consequência, contudo, estudos longitudinais indicam a forte ligação a exposição ao BPA à diversas disfunções. Obesidade, diabetes melitus, infertilidade feminina, fetos abaixo do peso e comportamento neuroatípicos em crianças são os principais efeitos percebidos (LA MERRILL et al., 2020).

A diversidade de disfunções indica a multifuncionalidade deste desregulador endócrino, que pode afetar humanos e animais de diversas formas dependendo do seu estado fisiológico e de desenvolvimento (CANESI; FABBRI, 2015). Dessa forma, a definição dos mecanismos de ação do BPA é complexa. Até o momento nove mecanismos de ação foram descritos na literatura, sendo esses: a ativação de forma inapropriada receptores de estrogênio; o antagonismo aos receptores de androgênio; alteração da expressão dos receptores de estrogênio, oxitocina e vasopressina nos núcleos do cérebro; alteração na transdução de sinal a células hormono-responsivas; indução de mudança epigenética em células produtoras hormônios ou responsivas a esses; inibição da esteroidogênese; alteração nas doses de hormônio como a insulina nas células; alteração nos níveis de circulação de hormônios como androstenediona e testosterona livre; e aumento no índice de proliferação nas células da glândula mamária, do pâncreas e nas células endoteliais uterinas (LA MERRILL et al., 2020).

2.2.4 Limites de toxicidade

Devido aos possíveis efeitos colaterais causados pela exposição constante ao BPA, avaliações de riscos foram realizadas nas últimas três décadas para definir parâmetros para a ingestão do BPA. O primeiro padrão para níveis seguros de ingestão foi estabelecido pela *United States Environmental Protection Agency* (US EPA), através de um estudo realizado em roedores adultos expostos a altas doses de BPA. Foi determinado que o menor nível no qual foi observado algum efeito foi de 50 mg/kg massa corporal/dia, valor este que foi adaptado para 50 µg/kg massa corporal/dia a fim de estabelecer uma margem de segurança. Esse valor padrão foi adotado pela *Food and Drug Administration* (FDA) e ainda é utilizado, apesar de algumas questões relativas a como os parâmetros iniciais do estudo foram obtidos e o contínuo aumento de novas informações sobre o BPA (MICHAŁOWICZ, 2014; RUBIN, 2011). Alguns estudos indicam evidências de efeitos adversos a saúde em doses menores de BPA, variando de 2 a 200 µg/kg massa corporal/dia. Em 2015, a *European Food Safety Authority* (EFSA), que também adotava o valor de 50 µg/kg massa corporal/dia, estabeleceu um padrão temporário para dose tolerável de ingestão (DTI) de 4 µg/kg massa corporal/dia, valor este que não causaria danos à saúde de nenhum grupo etário analisado. Esse DTI está passível de mudança de acordo com um estudo que está ocorrendo desde 2018 (European Safety Authority, 2017; “WHO | Toxicological and health aspects of bisphenol A”, 2014). Baseado nesses valores, a Comissão de Regulamentação Europeia também estabeleceu o limite máximo de migração do BPA, através do regulamento (UE) n.º 10/2011 e de sua alteração (UE) 2018/213, que estipulam que o limite de migração específica de BPA de vernizes ou revestimentos em materiais em contato

com alimentos não deve exceder 0,05 mg/kg (“COMMISSION REGULATION (EU) 2018/213”, 2018).

2.2.5 Legislação

No contexto mundial, as autoridades sanitárias avaliam os riscos da utilização de BPA constantemente. A legislação é semelhante em diversos países como os Estados Unidos, o Canadá, o Japão e países da união europeia. De forma geral, são proibidas a fabricação e importação de artigos direcionados a crianças de 0 a 3 anos (BERNARDO et al., 2015). Em alguns lugares como a França, a regulamentação tem sido mais severa. Desde de 2015, a *Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail* (ANSES) proibiu o uso de BPA em todos os recipientes, embalagens e utensílios alimentares, e em papéis térmicos, além de promover estudos para a substituição do uso dessa substância (“Bisphenol A | Anses”, 2017).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da resolução RDC n. 41/2011, proíbe a fabricação e importação de mamadeiras e recipientes similares que contenham BPA em sua composição. A proibição de artigos destinados a alimentação de lactentes se deve à maior susceptibilidade desse grupo etário. Os demais usos dessa substância são regulamentados pela ANVISA, que determina o limite máximo de migração como 0,6 mg de BPA/kg de alimento, valor esse que considera o limite tolerável de ingestão diário de 0,05 mg de BPA/kg de massa corporal/dia (BERNARDO et al., 2015; “Bisfenol A - Anvisa”, 2020).

2.2.6 Métodos de remoção de bisfenol-A

Devido ao grande potencial de desregulação endócrina vinculado ao BPA, a redução do contato com o composto e o desenvolvimento de rotas de tratamento desse resíduo tornou-se imprescindível. Em casos nos quais as fontes de contaminação são ocupacional ou alimentar, o contato com BPA pode ser evitado ou minimizado com a aplicação de algumas práticas como o uso adequado de EPI, o melhoramento da tecnologia de síntese de produtos à base de BPA, a correta manipulação de plásticos policarbonatos e resinas e a constante atualização da regulamentação de seu uso (BERNARDO et al., 2015; KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006; OHORE; SONGHE, 2019).

Em casos nos quais já há a contaminação ambiental pelo BPA, devido à ineficácia de tratamento de águas residuais industriais ou mau gerenciamento de resíduos destinados à

reciclagem, é necessária a adoção de tratamentos eficientes para sua remoção. A concentração de BPA em efluentes de estações de tratamento de efluentes (ETEs) indica que os atuais processos biológicos presentes nestas não são adequados para a remoção eficiente dessa substância emergente, que mesmo em baixas concentrações pode ser nociva (ZIELIŃSKA; WOJNOWSKA-BARYŁA; CYDZIK-KWIATKOWSKA, 2019b). Nesse contexto, tecnologias avançadas de tratamento terciários são estudadas para uma remoção mais eficaz do BPA de corpos hídricos. Dentre os processos mais importantes estão a separação por membranas, os processos oxidativos avançados, a biodegradação e a adsorção.

Separação por membranas

Processos de separação por membranas baseiam-se na diferença de pressão através da membrana como força motriz para a separação seletiva de contaminantes. Membranas são barreiras semipermeáveis, compostas de diferentes materiais como zeólitas, cerâmicas e polímeros, que retém compostos por meio de três mecanismos principais: exclusão molecular, efeitos de carga (interações eletrostáticas) e difusão. A classificação mais usual desses processos está relacionada ao tamanho dos poros das membranas e separam-se em: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (SELATILE et al., 2018).

Os processos de nanofiltração e de osmose reversa têm demonstrado potencial para a remoção eficiente de contaminantes emergentes devido a utilização de membranas densas e que possuem os menores poros, dentre essas supracitadas. Estudos a respeito do BPA exibem taxas de remoção que chegam até 99,9%, e demonstram a rejeição de um composto está diretamente ligada com o tipo de membrana (ZIELIŃSKA et al., 2017). Esse tipo de processo apresenta vantagens como a alta seletividade, adaptabilidade aos atuais tratamentos em ETEs e a não produção de compostos de subprodutos mais tóxicos. Todavia, seu alto custo de instalação e operação e a necessidade da realização de pós-tratamentos limitam sua ampla utilização em processos de tratamento (DEEMTER et al., 2021).

Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tratamentos alternativos que visam degradar contaminantes através da utilização de espécies bastante oxidantes. Em geral, os processos produzem ou utilizam radicais livres, em especial o radical hidroxil ($\text{OH}^\bullet$), espécie que apresenta alta reatividade e baixa seletividade (OGUZIE et al., 2020). Há diversos tipos de POAs, sendo os principais: químicos, como o Fenton; fotoquímicos, como a fotocatalise e o foto-Fenton; sonoquímicos e eletroquímicos. Frequentemente, combinações entre esses processos produzem melhores resultados na degradação de compostos orgânicos (FIOREZE;

PEREIRA DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; SANTOS DE ARAÚJO et al., 2016).

Os tratamentos oxidativos apresentam vantagens como a degradação de contaminantes recalcitrantes presentes em baixas concentrações, compatibilidade com tratamentos usuais, não especificidade, ou seja, amplo espectro de substratos que são passíveis de degradação e a baixa produção de resíduos em virtude de não ser um processo de transferência de fases. Oguzie et al. (2020) estudaram a remoção do BPA utilizando peroximonossulfato ativado por íon cobalto (PMS/Co) e CoSO_4 e CoCl_2 como catalisadores. Eles obtiveram total degradação do composto com ambos catalisadores (BPA = 20 mg/L; PMS = 13,52 mg; CoSO_4 = 12,36 mg e CoCl_2 = 0,49 mg). Reportaram, também, que a eficiência de remoção varia consideravelmente de acordo com condições operacionais como concentração de BPA, dosagem de oxidante e catalisador, pH, tempo e adição de ácido húmico. Olmez-Hanci et al. (OLMEZ-HANCI et al., 2018) observaram a degradação de 100 e 83% de BPA presente em efluentes da estação de tratamento de águas residuais utilizando persulfato (OS) e peroximonossulfato (PMS) com óxido de grafeno reduzido (rGO), respectivamente (BPA = 2 mg/L; rGO = 0,02 g/L; PS = 0,25 mM; PMS = 0,5 mM).

Todavia, o uso de processos oxidativos avançados ainda possui restrições devido ao alto custo de operação e a possível geração de subprodutos mais tóxicos que as substâncias originais (DE ANDRADE et al., 2020a; LOURES et al., 2013).

Biodegradação

Os processos de biodegradação também são caracterizados como processos alternativos para o tratamento de contaminantes emergentes presentes em diversas matrizes água. Esse método objetiva a degradação de contaminantes em compostos de fácil remoção e baixa toxicidade através de microrganismos e enzimas (BILAL et al., 2019). Por exemplo, Kyrila et al. (2021) identificaram a capacidade de microrganismos probióticos para a biotransformação do BPA. Zhang et al. (2021) avaliaram uma diversidade de algas verde, marrom e vermelha para a remoção de BPA e a macroalga *U. pertusa*, foi capaz de degradar o contaminante quase em sua totalidade. Processos biológicos tem menor custo devido à aplicação de substâncias naturalmente abundantes e à baixa demanda de energia. Contudo, sua melhor aplicação é como pré ou pós-tratamento de processos já existentes (OHORE; SONGHE, 2019).

Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que se baseia no acúmulo de compostos na interface de um material. Esse processo tem ganhado notoriedade como um dos métodos

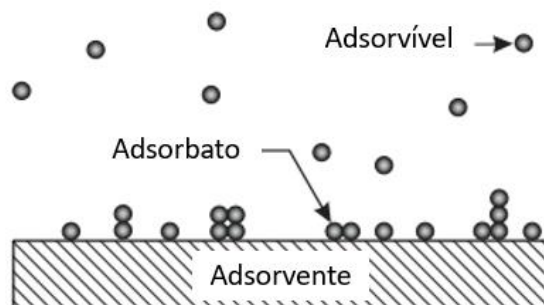
avançados mais adequados para o tratamento de micro contaminantes emergentes presentes em matrizes aquosas. Alta capacidade de remoção, bom custo-benefício, versatilidade e a não geração de subprodutos tóxicos são marcantes vantagens desse processo (ALI; GUPTA, 2007). O carvão ativado comercial é o adsorvente de maior capacidade de remoção e amplamente utilizado industrialmente para o tratamento de água, porém seu alto custo tem incentivado a busca por adsorventes não-convencionais de baixo custo, almejando uma maior viabilização do processo. Recentemente, estudos indicam que materiais como argilas, zeólitas, bioadsorventes e resíduos agroindustriais podem ser aplicados como adsorventes alternativos eficientes (CRINI, 2006).

Golveia et al. (2021) estudaram a remoção de BPA (concentração 10, 25 e 50 mg/L) pelo resíduo agrícola de sabugo de milho e reportaram mais de 90% de remoção após vinte minutos de processo e máxima capacidade adsorativa de 51,25 mg/g. Lazim et al. (2021) também obtiveram mais de 90% de remoção utilizando o resíduo agrícola do cacho da bananeira como adsorvente em soluções de 40 mg/L de BPA. Wan et al. (2021) utilizaram um compósito mesoporoso de argila/carbono que obteve máxima capacidade adsorativa de 103,32 mg/g, superior da apresentada por carvão ativado convencional nas mesmas condições (42,53 mg/g).

2.3 Adsorção: aspectos gerais

Documentos sânscritos, datados de 2000 anos, reportam a aplicação de conceitos de adsorção já na antiguidade quando carvão era utilizado para filtração de água (TIEN, 2019). Apesar de não ter seus conceitos completamente compreendidos, o uso moderno da adsorção teve início no século XVIII com a utilização de sólidos para a remoção de corantes ou para desumidificação de ar. A constante evolução no processo de adsorção estabeleceu o mesmo como um dos métodos mais utilizados para a separação e purificação de água e ar (THOMAS; CRITTENDEN, 1998c).

A adsorção é definida como um fenômeno de transferência de massa no qual há enriquecimento de compostos na interface entre um sólido e um fluido. A substância que se adere e acumula na interface é designada como adsorbato e o material no qual o adsorbato se concentra é conhecida como adsorvente. Como a adsorção é um fenômeno de superfície, materiais porosos, com grande área superficial têm maior potencial de serem usados como adsorventes eficazes (ALI; GUPTA, 2007; DO NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 2.3 exibe uma simples representação do processo de adsorção.

Figura 2.3 Representação do processo de adsorção

Fonte: Adaptado de Butt, Graf e Kappl (2003)

O processo de adsorção pode ser classificado de acordo com o tipo de forças envolvidas em: adsorção química ou quimissorção e adsorção física ou fisissorção (RUTHVEN, 1984). A fisissorção envolve forças intermoleculares relativamente fracas, como as forças de van der Waals e interações eletrostáticas. Transcorre a temperaturas mais baixas, é inespecífica e deslocalizada, podendo haver formação de mono ou multicamada na superfície sólida. Devido a seu caráter reversível e consequente facilidade de regeneração do adsorvente, a adsorção física é a mais empregada em processos de separação (RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção há a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, formando uma monocamada na superfície sólida, e, portanto, envolve forças mais intensas que as presentes na fisissorção. Este processo apresenta alta especificidade, acontecendo apenas em sítios ativos aptos a adsorver uma espécie em particular. Apesar das definições desses modelos serem distintas, em alguns sistemas não é possível enquadrar o processo em apenas uma categoria, ainda que somente um dos tipos de adsorção controle o processo. (DO NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

2.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A intensidade do processo de adsorção depende de diversos fatores, como: área superficial, pH da solução, temperatura, natureza e concentração de adsorbato, natureza e massa de adsorvente e a presença de substâncias interferentes.

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a intensidade do processo de adsorção é proporcional à área superficial, o que corresponde a toda área disponível para a adsorção. Portanto, materiais porosos têm maior capacidade de adsorção por unidade de massa. Os poros de dimensões moleculares contribuem de forma determinante para a área superficial total, de maneira que a área superficial interna de um material poroso é bem maior que a área externa.

A título de exemplo, têm-se os carvões ativados com áreas superficiais entre 1000 e 2000 m²/g (GRASSI et al., 2012; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2001).

O pH da solução é outro parâmetro que pode influenciar a extensão da adsorção visto que este determina a distribuição das espécies químicas. O impacto do pH varia de acordo com o tipo de adsorvente já que a distribuição da carga superficial depende da composição e das características da superfície do material (DO NASCIMENTO et al., 2014).

A capacidade de adsorção também pode depender da variação na temperatura. Reações exotérmicas, como a maioria dos processos de adsorção, são favorecidas pela diminuição na temperatura, enquanto que as endotérmicas são favorecidas pelo aumento de temperatura. Comumente, quando um processo é favorecido pelo aumento ou diminuição da temperatura observa-se o comportamento inverso para dessorção, que então é desfavorecida pela mesma condição (CALVET, 1989; GRASSI et al., 2012). A influência da temperatura na quantidade de soluto adsorvido está associada à energia da reação de adsorção e à natureza física ou química da relação entre adsorbato e adsorvente. A baixas temperaturas, a fisissorção domina o processo e à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de adsorbato adsorvido fisicamente diminui. Em algumas faixas de temperatura, a adsorção química tem maior contribuição e o aumento da temperatura favorece a ampliação da capacidade adsorptiva (HILL JR., 1977).

Dentre as propriedades do adsorvente têm-se a área superficial, o tamanho e volume dos poros, a hidrofobicidade e os grupos funcionais. Já as características do adsorbato compreendem o tamanho, a solubilidade e a polaridade da substância. (COONEY, 1998). Outro fator de influência é a presença de uma mistura de substâncias na solução, característica comum de águas e efluentes. Esses compostos podem intensificar, ser indiferentes ou interferir no processo devido a competição pelos sítios ativos. De forma geral, a presença de matéria orgânica prejudica adsorção do composto de interesse (GRASSI et al., 2012).

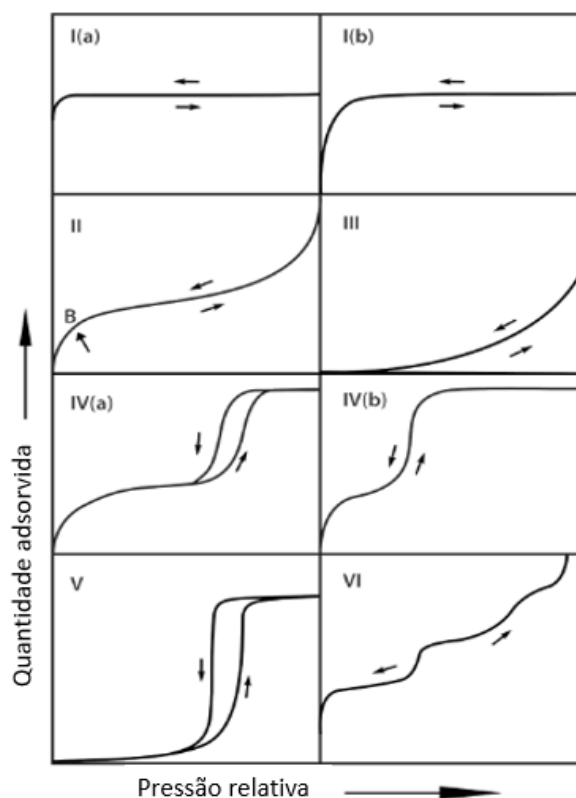
2.4 Adsorventes

A escolha do material adsorvente é essencial para a ótima performance da adsorção, sendo essa a primeira etapa no desenvolvimento do processo. O adsorvente eficaz deve possuir boas propriedades mecânicas, como força e resistência a atritos, devido a necessidade de regeneração do material; boas propriedades cinéticas; elevada seletividade, extenso tempo de vida útil e bom custo-benefício (RUTHVEN, 1984). Alta área superficial e alto volume interno são também características essenciais para o bom desempenho do processo, visto que esses

proporcionam maior capacidade adsorptiva. A área interna é decorrência da presença de poros de diversos tamanhos, cuja classificação está relacionada com acessibilidade dos adsorbatos ao interior do adsorvente (THOMAS; CRITTENDEN, 1998a). A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica esses poros em: microporos, cujas larguras são menores que 2 nm; mesoporos, que têm larguras entre 2-50 nm; e macroporos, cujas larguras são maiores que 50 nm (IUPAC Compend. Chem. Terminol., 2009).

A área específica e a distribuição dos poros são geralmente determinadas pela técnica de fisissorção de nitrogênio. Nesta técnica, o volume de nitrogênio, em seu ponto de ebulição a uma pressão de 1 atm (77 K), é medido em uma vasta gama de pressões relativas ($P/P_0 < 1$). As isotermas obtidas são ajustadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A Figura 2.4 apresenta a classificação das isotermas de fisissorção de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015)

Figura 2.4 Isotermas de fisissorção proposta pela IUPAC



Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015)

As isotermas reversíveis do Tipo I são dadas por sólidos microporosos com áreas externas relativamente pequenas, como alguns carvões ativados e zeólitas. As isotermas do Tipo I(a) são observadas em materiais com microporos estreitos (largura <1 nm); já as do Tipo I(b) são encontradas em materiais com distribuição de poros mais amplas, incluindo microporos

mais largos e mesoporos mais estreitos ($< 2,5$ nm). A isoterma reversível do Tipo II é observada em sólidos não-porosos ou macroporosos e é resultado da adsorção monocamada-multicamada irrestrita. O ponto B, na Figura 6, corresponde a transição da cobertura monocamada para a multicamada. Assim como a isoterma de Tipo II, a isoterma de Tipo III é observada em sólidos não-porosos ou macroporosos, todavia não há o ponto B, identificável na isoterma anterior. Isso indica que as relações adsorvente-adsorbato na isoterma do Tipo III são relativamente fracas e as moléculas se encontram reunidas em sítios ativos mais favoráveis. As isotermas de Tipo IV são vistas em sólidos mesoporosos e são caracterizadas por um platô final de saturação. Nesse caso há adsorção em mono e multicamadas, seguida de condensação nos poros. Na isoterma do Tipo IV(a), a condensação nos poros é acompanhada de histerese (a curva de adsorção difere da curva de dessorção). As isotermas do Tipo IV(b) são observadas em mesoporos de menor largura, ou mesoporos cônicos e cilíndricos com extremidades fechadas. A isoterma do Tipo V também apresenta histerese e é similar à do Tipo III devido às fracas interações entre adsorvente e adsorbato. A isoterma do Tipo VI é reversível e representa uma adsorção camada-a-camada em superfícies não-porosas (THOMMES et al., 2015).

Os adsorventes tradicionais mais utilizados são os carvões ativados, zeólitas sintéticas, sílica gel e aluminas. Contudo, o alto custo associado a esses materiais impede seu amplo uso em processos separação industriais e impulsiona a busca por adsorventes alternativos. Nessa conjuntura, materiais naturais como argila, bioadsorventes; e resíduos agroindustriais têm ganhado notoriedade devido sua abundância, disponibilidade e baixo custo (BABEL; KURNIAWAN, 2003; DE ANDRADE et al., 2018).

2.5 Argilas

Não há uma única definição para os materiais argilosos, mas eles são amplamente classificados como materiais terrosos, de ocorrência natural, compostos majoritariamente de minerais de granulação fina e que apresentam diversos graus de plasticidade na presença de água (BERGAYA; LAGALY, 2013; CAVALCANTI et al., 2009; GUGGENHEIM; MARTIN, 1995). As argilas são constituídas de argilominerais, que são minerais pertencentes a família dos filossilicatos, podendo também possuir matéria orgânica, impurezas e outros minerais, como mica, quartzo e hematita. Os argilominerais são caracterizados por sua estrutura constituída de camadas tetraédricas e octaédricas alternadas em diferentes proporções (BIBI et al., 2016). As folhas tetraédricas são compostas por um cátion, os mais comuns sendo Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , coordenado com quatro átomos de oxigênio. As folhas octaédricas são compostas de um

cátion, os principais sendo Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , hidroxilas e oxigênio (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; NEUMANN et al., 2000).

Os argilominerais podem ser classificados de acordo com a disposição de suas folhas octaédricas e tetraédricas. Um argilomineral do tipo 1:1 é constituído de folhas tetraédricas e octaédricas alternadas; o tipo 2:1 possui uma folha octaédrica no meio de duas folhas tetraédricas; enquanto o tipo 2:1:1 é composto de uma folha octaédrica adjacente a uma camada 2:1. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, do tipo 1:1; ilita, esmectita, vermiculita, que são do tipo 2:1; e clorites, 2:1:1 (THENG, 1979; UDDIN, 2018).

Argilas são materiais naturalmente abundantes, não nocivos, com boa reatividade e bom custo-benefício, características que contribuem para sua grande importância industrial e ambiental. Devido a importantes propriedades físico-químicas, o uso de argilas como material adsorvente alternativo também têm atraído grande interesse. Sua aplicabilidade deve-se majoritariamente a sua alta área específica superficial, estabilidade mecânica e química, estrutura de poros favorável e capacidade de troca iônica (BIBI et al., 2016; GUGGENHEIM; MARTIN, 1995). As características adsorptivas das argilas dependem diretamente de suas propriedades, da natureza e da forma dos contaminantes e das condições operacionais, como pH, massa de argila e temperatura (MALVAR et al., 2020).

Apesar de naturalmente possuir características favoráveis ao processo de adsorção, vários tipos de argila possuem baixa capacidade adsorptiva para contaminantes orgânicos quando *in natura*. A capacidade de adsorção pode ser aumentada através da modificação da matéria quimicamente, com ácidos, bases, sais e surfactantes; ou fisicamente, através de tratamentos térmicos (ISMADJI; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015). As argilas organofílicas são exemplos de materiais argilosos que passam por modificação visando seu aprimoramento. Essas argilas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais do argilomineral ou adsorvidas em sua superfície. A introdução de moléculas orgânicas provoca o distanciamento entre os planos da argila e muda o caráter naturalmente hidrofílico de sua superfície para hidrofóbico. Essa transformação amplia sua aplicabilidade, que abrange seu uso como adsorvente, agentes de controle reológico, tintas, produtos de cuidado pessoal, entre outros. As argilas mais utilizadas para o preparo das argilas organofílicas são as bentonitas (DE PAIVA; MORALES, 2012).

2.5.1 Argilas bentoníticas

As argilas bentoníticas são materiais de fina granulação, compostas essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas, principalmente a montmorilonita, cuja fórmula química

geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Outros minerais, tais como quartzo, feldspato, cristobalita, pirita e calcita. A denominação bentonítica (ou bentonita) deve-se a localização do depósito na qual foi encontrada em Fort Benton, nos Estados Unidos (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008; UDDIN, 2018).

A versatilidade de uso das variedades de argila bentonítica a torna uma das argilas mais utilizadas industrialmente. Essas diversas aplicabilidades são em virtude de propriedades como plasticidade, alta resistência mecânica, baixa compressibilidade, alta absorção de água e alta capacidade de troca catiônica, que permitem a produção de materiais personalizados (SILVA; FERREIRA, 2008; UDDIN, 2018).

Em escala mundial, o maior mercado de produção e desenvolvimento de produtos está nos Estados Unidos. No Brasil, os maiores depósitos estão nos estados do Paraná, Paraíba, São Paulo e Bahia, respectivamente. A argila bentonítica brasileira é essencialmente policatiônica e possuem majoritariamente cálcio e magnésio, além de outros argilominerais em diferentes quantidades. A maior parte da produção concentra-se na Paraíba, em especial na cidade de Boa Vista, todavia, devido a constante exploração, algumas variedades apresentam-se escassas (ALVES *et al.*, 2016; SILVA; FERREIRA, 2008).

Estudos realizados pelo mesmo grupo de pesquisa no qual esse trabalho está inserido avaliaram extensivamente o uso de argilas do tipo bentonita para a remoção de diversos contaminantes. A argila Verde-lodo foi aplicada de forma satisfatória na remoção de uma diversidade de compostos como ofloxacino (ANTONELLI *et al.*, 2020a), ciprofloxacino (ANTONELLI *et al.*, 2020b, 2021), propranolol (DO NASCIMENTO *et al.*, 2021), cafeína (OLIVEIRA *et al.*, 2018; OLIVEIRA; DA SILVA; VIEIRA, 2019) e íons metálicos (FREITAS *et al.*, 2017). A argila Fluidgel, um tipo de bentonita sódica organofilizada, foi eficientemente utilizada para a remoção de atrazina (MANZOTTI DE SOUZA *et al.*, 2018), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (DE SOUZA; DOS SANTOS; VIEIRA, 2019) e metais pesados (GALINDO *et al.*, 2013). A argila Spectrogel tipo-C é uma argila bentonítica brasileira funcionalizada com íons dialquil dimetil amônio, a fim de alterar seu caráter de hidrofílico para hidrofóbico e aprimorar sua afinidade com compostos orgânicos. Ela já foi eficientemente avaliada como adsorvente de fármacos (DE ANDRADE *et al.*, 2020c, 2020d; MAIA *et al.*, 2019) e hidrocarbonetos aromáticos (LIMA; SILVA; VIEIRA, 2017). Esses trabalhos, portanto, fornecem o embasamento necessário para justificar o estudo da ampliação do uso dessa matéria prima para adsorção de outros contaminantes como o bisfenol A.

2.6 Avaliação do processo de adsorção

De forma geral, os processos de adsorção são analisados previamente em sistemas em banho finito que compreendem estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos e fornecem características físico-químicas da adsorção. Além dessas avaliações, testes dinâmicos em coluna de leito fixo também são fundamentais para determinação da eficácia e o dimensionamento do equipamento.

2.6.1 Cinética e modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção do adsorbato em relação ao tempo e se mostra útil também para a definição de parâmetros ótimos do processo (AKSU, 2001; GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016). A adsorção pode compreender as etapas de difusão do adsorbato da solução para a superfície de uma partícula, difusão na superfície externa da partícula, difusão intrapartícula e adsorção nos sítios ativos. Cada uma destas etapas apresenta uma resistência intrínseca, de forma que a taxa de adsorção total do processo é definida por uma combinação destas. Geralmente, a velocidade de fisissorção é elevada, de maneira que as resistências à transferência de massa são etapas mais prováveis de regular a velocidade de reação. Dependendo de características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato, e das condições operacionais do sistema, uma destas etapas pode ser responsável pelo controle do processo (RUTHVEN, 1984).

Para melhor entendimento e avaliação da adsorção é de fundamental importância a determinação do mecanismo pelo qual esse processo ocorre e quais etapas controlam a transferência de massa. Diversos modelos cinéticos foram desenvolvidos para descrever o mecanismo e as etapas de controle da adsorção (HO; MCKAY, 1998). Dentre os mais utilizados têm-se o de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, modelo de resistência à transferência de massa em filme externo, modelo de difusão intrapartícula e o modelo de Boyd.

2.6.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo empírico de pseudoprimeira ordem proposto Lagergren (1898) baseia-se na capacidade de adsorção e é amplamente utilizado para determinar a taxa de adsorção de um soluto em uma solução. O modelo é representado pela Equação 2.1:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_1(q - q_t) \quad (2.1)$$

Em que,

q - quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mmol.g^{-1});

q_t - quantidade de soluto adsorvido no tempo t (mmol.g^{-1});

K_1 - constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

t - tempo (min).

Estabelecendo as condições de contorno, em que no tempo inicial não há soluto adsorvido ($t=0$, $q_t=0$) e que no instante t a quantidade de soluto adsorvida é q_t , a equação de Lagergren pode ser reescrita como na Equação 2.2:

$$q_t = q(1 - e^{-K_1.t}) \quad (2.2)$$

2.6.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem se baseia também na capacidade de adsorção da fase sólida e considera a adsorção química como a etapa de controle. Em oposição ao modelo de pseudoprimeira ordem, este é aplicável ao longo de todo processo (AKSU, 2001). O modelo descrito por Ho e McKay (1998) é dado pela Equação 2.3:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Em que,

q - quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mmol.g^{-1});

q_t - quantidade de soluto adsorvido no tempo t (mmol.g^{-1});

K_2 - constante de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

t - tempo (min).

Aplicando as mesmas condições de contorno, nas quais não há soluto adsorvido no tempo inicial, têm-se a Equação 2.4:

$$q_t = \frac{K_2 q^2 t}{1 + K_2 q t} \quad (2.4)$$

Este modelo tem como vantagem a possibilidade de análise da capacidade adsortiva, da taxa inicial de adsorção e constante de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem sem a determinação de outros parâmetros (HO; PORTER; MCKAY, 2002)

2.6.1.3 Modelo de resistência à transferência de massa em filme externo

Nesse modelo, a resistência à transferência de massa externa é a etapa controladora durante o início do processo. Portanto, no período inicial é possível desenvolver um modelo de difusão em filme externo a partir de um balanço de massa em um sistema de adsorção em banho (PURANIK; MODAK; PAKNIKAR, 1999). Considera-se que a taxa de transferência do soluto é proporcional a concentração (força motriz) e a área superficial da partícula de adsorvente (QIU et al., 2009), esse modelo é descrito pela Equação 2.5:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -K_m a [C(t) - C_p(t)] \quad (2.5)$$

Em que:

$C(t)$ - concentração de soluto no seio da solução no tempo t (mmol.L⁻¹);

$C_p(t)$ - concentração de soluto no filme, interface solução/superfície do adsorvente (mmol.L⁻¹);

a - área superficial específica do adsorvente (m².m⁻³);

K_m - coeficiente de transferência de massa no filme externo (m.s⁻¹).

Para o desenvolvimento desse modelo, foram estabelecidas as seguintes hipóteses (GARCIA-REYES; RANGEL-MENDEZ, 2010; PONNUSAMI; RAJAN; SRIVASTAVA, 2010):

- i. As partículas de adsorvente são esféricas;
- ii. A concentração no seio da solução é uniforme;
- iii. Na fase inicial da adsorção, a resistência à transferência de massa em filme externo é a única etapa de controle do processo;
- iv. O rápido estabelecimento do equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido;
- v. Aplicabilidade de uma taxa de reação de primeira ordem.

Substituindo a Equação 2.6 na Equação 2.5, é possível obter a Equação 2.7:

$$qt = \frac{(C_o - C(t)).V}{m} \quad (2.6)$$

Em que:

q_t - quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g⁻¹); C_o - concentração inicial de soluto (mmol.L⁻¹);

$C(t)$ - concentração de soluto em solução em um tempo t (mmol.L⁻¹);

V - volume de solução (L);

m - massa de adsorvente (g).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_m a \frac{V[C(t)-C_p(t)]}{m} \quad (2.7)$$

Para determinação do modelo cinético, utiliza-se uma outra equação que pode ser derivada em relação ao tempo, o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, determinada pela Equação 2.8. O modelo final proposto por Puranik, Modak e Paknikar (1999), Equação 2.10, é obtido através da substituição da derivada da equação de Langmuir (Equação 2.9) na Equação 2.7.

$$q_t = \frac{q_m K_L C_p(t)}{(1 + K_L C_p(t))} \quad (2.8)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{q_m K_L}{[1 + K_L C_p(t)]^2} \frac{dC_p}{dt} \quad (2.9)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = K_m a V \frac{[1 + K_L C_p(t)]^2 [C(t) - C_p(t)]}{m q_m K_L} \quad (2.10)$$

2.6.1.4 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) é descrito pela Equação 2.11:

$$q_t = K_i t^{1/2} + I \quad (2.11)$$

Em que:

q_t - quantidade de soluto adsorvido por massa no tempo t (mmol.g⁻¹);

K_i - constante da taxa de difusão intrapartícula (mmol.g⁻¹.min^{-0,5});

I - constante relativa à espessura da camada limite (mmol.g⁻¹).

Quando a etapa da difusão intrapartícula realmente controla o processo, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ fornece uma linha reta que passa pela origem. Esse gráfico pode não ser linear durante todo o processo, apresentando multilinearidade em três diferentes estágios. A primeira etapa representa a adsorção rápida na superfície externa; a segunda etapa refere-se a difusão intrapartícula, região na qual calcula-se os coeficientes do modelo; e a terceira etapa é a de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula decresce devido à baixa concentração de soluto na solução (CHEN et al., 2010).

2.6.1.5 Modelo de Boyd

O modelo proposto por Boyd, Adamson e Myers (1947) é utilizado para designar qual a etapa é responsável pelo controle do processo, se a transferência de massa no filme externo ou a difusão intrapartícula. O modelo é descrito pela Equação 2.12:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 B_t} \quad (2.12)$$

Em que:

F - fração adsorvida de soluto no equilíbrio, em diferentes tempos;

B_t - função matemática de F.

A variável F também pode ser determinada pela Equação 2.13:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (2.13)$$

Em que:

q_t - quantidade de soluto adsorvido em um tempo t (mmol.g⁻¹);

q_e - soluto adsorvido no equilíbrio (mmol.g⁻¹).

Não é possível calcular os valores de B para diferentes frações adsorvidas diretamente da Equação 2.12. Reichenberg (1953) obteve as simplificações, descritas nas Equações 2.14 e 2.15, através da aplicação de transformada de Fourier seguida de integração.

Para valores de $F < 0,85$:

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 \quad (2.14)$$

Para valores de $F > 0,85$:

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (2.15)$$

O real mecanismo de controle pode ser inferido através do gráfico de B_t versus tempo. Quando o gráfico é linear e passa pela origem, a difusão intrapartícula é a etapa mais lenta do processo. Quando o gráfico for não-linear ou se for linear, mas não passar pela origem, a difusão em filme externo é a etapa controladora. O gráfico de B_t versus tempo também pode ser utilizado para obter o coeficiente de difusão efetiva (D_{ef}) através da Equação 2.16 (HAMEED; EL-KHAIARY, 2008):

$$B = \frac{\pi^2 D_{ef}}{r^2} \quad (2.16)$$

Em que:

B - coeficiente angular da reta;

D_{ef} - coeficiente de difusão efetiva (cm²/min);

r - raio médio da partícula de adsorvente, assumindo que esta seja esférica.

2.6.2 Isotermas e modelos de equilíbrio de adsorção

O processo de adsorção em um sistema sólido-líquido é caracterizado pela transferência de um soluto presente em fase fluida para uma fase sólida, na qual há acúmulo desse até o alcance do estado de equilíbrio (THOMAS; CRITTENDEN, 1998b). A capacidade de adsorção de um adsorvente é uma das características mais importantes para avaliação do processo e é, usualmente, obtida através de isotermas. Estas são expressões gráficas da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração de soluto em solução, a temperatura constante (GRASSI et al., 2012). A quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio pode ser descrita pela Equação 2.17:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2.17)$$

Em que:

q_e - quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mmol.g^{-1});

C_o - concentração inicial de soluto em solução (mmol.L^{-1});

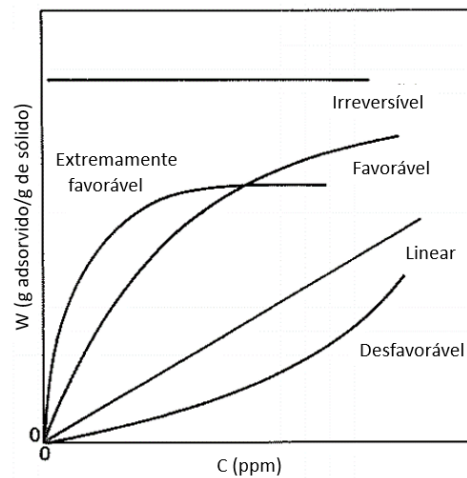
C_e - concentração de soluto em solução no equilíbrio (mmol.L^{-1});

V - volume de solução (L);

m - massa de adsorvente (g).

McCabe, Smith e Harriott (2004) descrevem tipos comuns de isotermas, ilustradas na Figura 2.5. A isoterma linear que passa pela origem indica que a quantidade de soluto adsorvida é proporcional a concentração no fluido no equilíbrio, não exibindo uma capacidade de concentração máxima. As isotermas côncavas são do tipo favorável e assinalam a alta capacidade de adsorção, mesmo em baixas concentrações de soluto. No caso limite de uma isoterma favorável, tem-se a adsorção irreversível, quando a capacidade de adsorção independe da concentração de soluto. Quando a curva é convexa indica um processo desfavorável, no qual é necessário altas concentrações de soluto para que ocorra a adsorção. As isotermas desfavoráveis são raras, mas seu estudo tem relevância para entender o processo de regeneração do adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004).

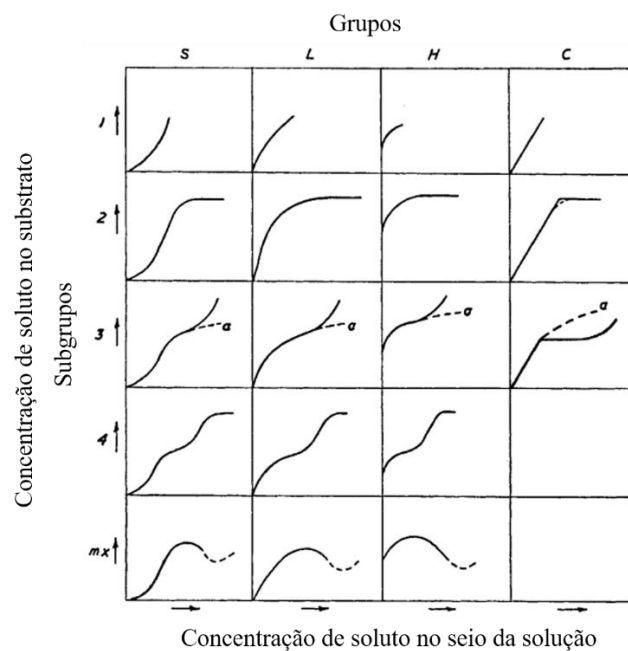
Figura 2.5 Tipos de isoterma de adsorção descritas por McCabe, Smith e Harriott



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (2004)

Outra sistema de classificação é proposto por Giles et al. (GILES et al., 1960) no qual todas as isotermas são divididas em quatro classes principais de acordo com sua inclinação inicial, e também em subgrupos que são baseados no formato superior das curvas. Os quatro grupos principais, nomeados, S, L (tipo Langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante), e seus respectivos subgrupos estão representados na Figura 2.6. As isotermas do tipo L são as mais conhecidas, sendo a curva do subgrupo L2 a mais comum em casos de adsorção em soluções diluídas.

Figura 2.6 Sistema de isotermas proposto por Giles et al. (1960).



Fonte: Adaptado de Giles et al. (1960)

Diversos modelos matemáticos podem descrever as relações de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato adsorvido e quantidade presente na fase fluida. Dentre os mais utilizados têm-se os de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushekevich.

2.6.2.1 Modelo de Langmuir

A isoterma proposta por Langmuir (1918) foi utilizada originalmente para descrever processos de quimissorção de gases e vapores em sólidos. Entretanto, é possível sua extensão para representação de outros sistemas, até em binários (THOMAS; CRITTENDEN, 1998c). O modelo de Langmuir baseia-se nas seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984):

- i. Adsorção em monocamada;
- ii. Cada sítio compreende apenas uma molécula de adsorbato;
- iii. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- iv. Não há interação entre moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 2.18 (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.18)$$

Em que:

q_e - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

$q_{\max}$ - capacidade máxima de adsorção de Langmuir (mmol.g⁻¹);

K_L - constante da Isoterma de Langmuir (L.mmol⁻¹);

C_e - concentração de soluto em solução no equilíbrio (mmol.L⁻¹).

As características principais da equação de Langmuir podem ser expressas a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio (ou fator de separação) R_L , constante adimensional que indica a favorabilidade do processo de adsorção, através da Equação 2.19:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.19)$$

Em que:

K_L - constante da isoterma de Langmuir (L.mmol⁻¹);

C_o - concentração inicial de soluto em solução (mmol.L⁻¹).

Os valores de R_L podem estar relacionadas com o tipo de isoterma de forma que: o equilíbrio é desfavorável quando $R_L > 1$; linear quando $R_L = 1$; favorável quando $0 < R_L < 1$; e a adsorção é irreversível quando $R_L = 0$.

2.6.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico baseado na distribuição de soluto entre as fases fluida e sólida no equilíbrio, adequado para descrever adsorção em multicamada ou em superfícies heterogêneas, com variações energéticas em seus sítios. Esse modelo de isoterma prevê que uma quantidade infinita de soluto pode ser adsorvida à medida que a concentração de soluto aumenta, dessa forma admitindo a existência de infinitos sítios ativos (NG et al., 2002). Todavia, a descrição apropriada dos dados aplica-se a um intervalo restrito. O modelo não se ajusta bem a dados obtidos a baixas temperaturas e altas pressões, sendo mais correto para descrever concentrações intermediárias (ROUQUEROL et al., 2013).

O modelo proposto por Freundlich (1926) é descrito pela Equação 2.20:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.20)$$

Em que:

q_e - concentração do soluto em equilíbrio na fase sólida (mmol.g^{-1});

K_F - constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção [$(\text{mmol.g}^{-1}).(\text{L.mmol}^{-1})^{1/n}$];

C_e - concentração de soluto em solução no equilíbrio (mmol.L^{-1});

n - constante adimensional empírica que mede a intensidade de adsorção.

Os valores da constante n são um indicativo da favorabilidade do processo de adsorção. Segundo Treybal (1981), valores de n entre 2 e 10 representam adsorção favorável; entre 1 e 2, moderada; e menor do que 1 indica um processo desfavorável.

2.6.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo Dubinin-Radushkevich (D-R) foi desenvolvido baseado na hipótese que as características da isoterma estão associadas com a estrutura porosa do adsorvente. Essa isoterma provém da teoria de potencial de adsorção de Polanyi, e Dubinin indica que ela está relacionada ao preenchimento de microporos, ao invés de camada a camada nas paredes dos poros (HO; PORTER; MCKAY, 2002; INGLEZAKIS, 2007). A equação de D-R, ao contrário de outras isotermas, não se baseia em modelos definidos de adsorção, mas em considerações sobre a

energia de adsorção. Esse modelo assume a heterogeneidade da superfície e a variação no potencial de adsorção, e geralmente é aplicado quando os Langmuir e Freundlich não são aplicáveis (DĄBROWSKI, 2001; HU; ZHANG, 2019).

O modelo proposto por Dubinin- Radushkevich (1947) é descrito pela Equação 2.21:

$$q_e = q_m \cdot \exp(-K_{DR}\varepsilon^2) \quad (2.21)$$

Em que:

q_m - capacidade de adsorção na isoterma de Dubinin-Radushkevich (mmol.g⁻¹);

K_{DR} - constante associada a energia livre média de adsorção (mol².J²);

ε - potencial de Polanyi (J.mol⁻¹).

O potencial de Polanyi para líquidos é dado pela Equação 2.22:

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad (2.22)$$

Em que:

R - constante dos gases ideais (J.mol⁻¹K⁻¹);

T - temperatura (K);

C_s - solubilidade do composto em água (mmol.L⁻¹);

C_e - concentração do soluto em solução no equilíbrio (mmol.L⁻¹).

A constante K_{DR} está relacionada com a energia livre média E (J.mol⁻¹) de adsorção por molécula de adsorbato, que é calculada pela Equação 2.23:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (2.23)$$

O valor de E possibilita caracterizar a adsorção em química ou física. Para valores de $E < 8$ kJ.mol⁻¹, a fisissorção controla o mecanismo; quando $8 < E < 16$ kJ.mol⁻¹ o processo envolve quimissorção (GUPTA, 1998). Valores entre 20 e 40 kJ.mol⁻¹ indicam adsorção química cuja força é maior do que a da troca iônica (MOBASHERPOUR; SALAHI; EBRAHIMI, 2014).

2.6.3 Estudo termodinâmico

O estudo de grandezas termodinâmicas é importante para um entendimento completo do processo de adsorção. A partir dos dados obtidos nos estudos de equilíbrio é possível determinar variáveis como as variações de energia de Gibbs (ΔG), de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS) e o calor isostérico, que permitem descrever a natureza do processo e determinar a viabilidade do processo.

A variação da energia de Gibbs está associada à espontaneidade do processo, valores negativos de ΔG indicam que o processo é espontâneo, portanto favorável. A variação de entropia está relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, valores positivos de ΔS assinalam a afinidade do soluto com o adsorvente. A variação de entalpia define a influência da temperatura na adsorção, quando a quantidade de soluto adsorvido diminui com o aumento da temperatura é indicativo da natureza exotérmica do processo ($\Delta H < 0$) (GHOSAL; GUPTA, 2017).

A variação da energia de Gibbs pode ser calculada pela Equação 2.24:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.24)$$

Em que:

R - constante dos gases ideais ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T - temperatura (K);

K - constante de equilíbrio termodinâmico.

As grandezas termodinâmicas ΔG , ΔH e ΔS podem ser correlacionadas pela Equação 2.25:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.25)$$

Ao combinar as Equações 2.24 e 2.25, tem-se a Equação 2.26:

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.26)$$

Os valores de entalpia e entropia podem ser calculados através dos coeficientes angular ($-\Delta H/RT$) e linear ($\Delta S/R$) do gráfico $\ln K_L$ em função de $1/T$ (LIU, 2009).

Os valores de ΔG , ΔH e ΔS dependem da constante de equilíbrio termodinâmico estimada. A constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) tem sido utilizada frequentemente para o cálculo de ΔG . Seu uso fornece valores aceitáveis de ΔG no caso de adsorventes neutros ou

com cargas fracas, ou em soluções diluídas no caso de adsorventes carregados. Além da equação de Langmuir, outras isotermas como a Frumkin e a de Flory-Huggins já foram utilizadas para o cálculo da constante de equilíbrio de termodinâmico. Há também alguns estudos que utilizam constantes de distribuição para o cálculo de ΔG , como a constante obtida através da aplicação da lei de Henry, em caso de soluções diluídas (LIU, 2009).

2.6.3.1 Calor isostérico

O calor isostérico (ΔH_{st}) de adsorção é uma propriedade termodinâmica importante na análise do processo de transferência de massa. Este pode ser interpretado como a energia necessária para transferir uma molécula de adsorbato do seio da fase fluida para a fase sólida, sob alguns parâmetros constantes como temperatura, volume total e quantidade de adsorvente. De forma geral, a análise do calor isostérico de adsorção permite a caracterização das propriedades de superfícies de adsorventes, fornece informações sobre a homogeneidade ou heterogeneidade de materiais e sobre a avaliação da distribuição da energia de adsorção (GIRALDO; RODRIGUEZ-ESTUPIÑÁN; MORENO-PIRAJÁN, 2019). A determinação do calor isostérico também é importante para o processo de dessorção, definindo a energia necessária para a remoção de uma quantidade constante de adsorvente (SILVA; GOUVEIA; ALMEIDA, 2002).

O calor isostérico pode ser medido experimentalmente, com auxílio de um calorímetro de adsorção, no caso de adsorção em fase gasosa; ou calculado através de dados do equilíbrio de adsorção, pela equação de Clausius-Clayperon (HORIKAWA et al., 2015). Assim, o ΔH_{st} é dado pela Equação 2.27:

$$\Delta H_{st} = R \left(\frac{d \ln C_e}{d(1/T)} \right) \quad (2.27)$$

Em que:

ΔH_{st} – calor isostérico de adsorção (kJ.mol^{-1});

R – constante dos gases ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

C_e – concentração de soluto no equilíbrio (mmol.L^{-1});

T – temperatura do sistema (K).

Integrando a Equação 2.26 e considerando que ΔH_{st} não depende da temperatura, tem-se a Equação 2.28:

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_{st}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + c \quad (2.28)$$

Em que:

c – coeficiente do modelo.

O valor de ΔH_{st} pode ser obtido através do coeficiente angular de $\ln C_e$ em função de $1/T$. O valor da concentração de soluto no equilíbrio é obtido a partir das isotermas de adsorção para cada temperatura. Para materiais com estrutura heterogênea, o calor de adsorção não é constante e, portanto, o calor isostérico varia de acordo com a quantidade de adsorbato adsorvida. Já em materiais de estrutura homogênea, o calor isostérico não varia com a quantidade adsorvida (ERBIL, 2006).

2.7 Adsorção em sistema dinâmico de leito fixo e modelos de curva de ruptura

Estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos são essenciais para a determinação da viabilidade do uso de um adsorvente, eficiência do processo e capacidade de adsorção, todavia esses estudos realizados em batelada são mais apropriados para o tratamento de pequenos volumes e não são eficazes na obtenção de dados para o dimensionamento do sistema. O estudo em sistema dinâmico fornece dados mais próximos àqueles dos processos industriais, nos quais grandes volumes de efluente são tratados de forma contínua. Na maior parte dos processos de adsorção, o sistema de leito fixo é o mais empregado e frequentemente mais econômico (DO NASCIMENTO et al., 2014).

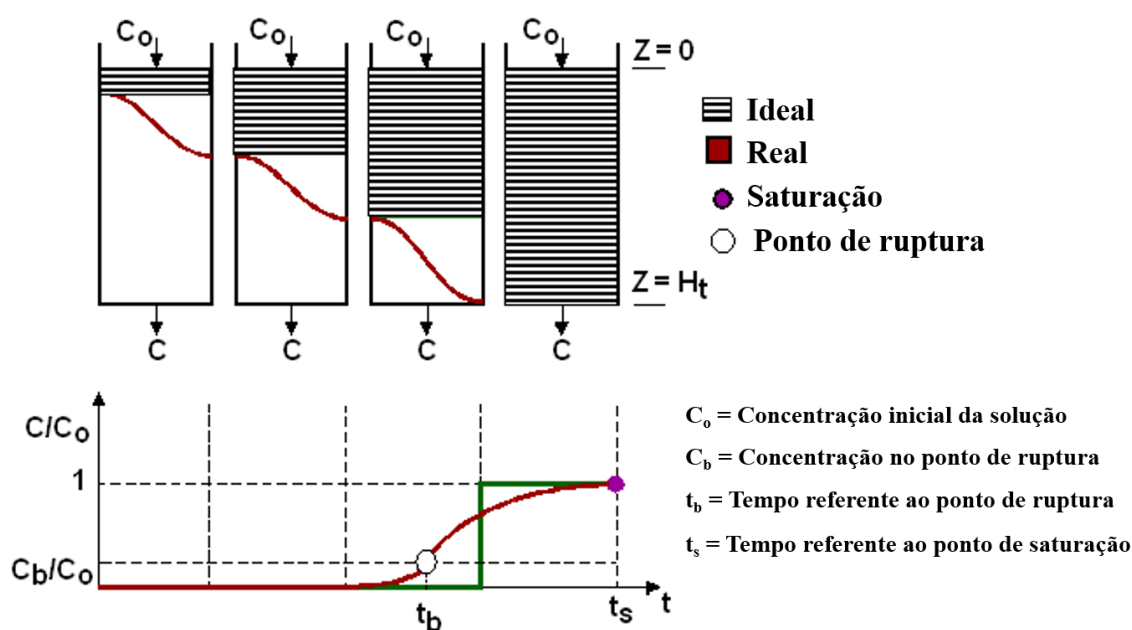
Um sistema de leito fixo tradicional é composto por uma coluna, na qual o sólido adsorvente empacotado é posto em contato contínuo com o fluido a ser tratado. O fluxo do fluido pode ser ascendente ou descendente e sua vazão deve ser constante e suficientemente baixa a fim de que as partículas de adsorvente continuem imóveis (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004; TREYBAL, 1981). A eficiência e os custos desse sistema estão relacionados com algumas características como o tamanho da partícula, a velocidade do fluido e as dimensões do leito (RUTHVEN, 1984).

De forma geral, em processos industriais, há o uso de no mínimo duas colunas de adsorção. Quando a primeira coluna atinge o ponto de ruptura, o fluido passa a escoar pela segunda coluna, que possui as mesmas características e parâmetros da primeira. Enquanto a adsorção ocorre na segunda coluna, a primeira passa pelo processo de regeneração do adsorvente, possibilitando a continuidade do processo (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004).

Na adsorção em leito fixo, a concentração de soluto na fase fluida varia com a posição no leito e com o tempo de processo. A maior parte da transferência de massa ocorre na entrada

do escoamento, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. A concentração no fluido decresce exponencialmente antes de atingir o final da coluna. O perfil de adsorção de um dado soluto em uma coluna é avaliado através de curvas de ruptura, ferramenta essencial para a avaliação da eficiência do sistema (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004). Uma curva de ruptura convencional é um gráfico que relaciona a razão entre concentração de saída e a concentração de entrada (C/C_0) e o tempo (t). A Figura 2.7 apresenta um exemplo de curva de ruptura, com fluxo descendente.

Figura 2.7 Representação de curva de ruptura em leito fixo



Fonte: Adaptado de Barros et al. (2013)

Em determinados tempos do processo, a concentração de soluto no efluente é praticamente zero. Essa concentração aumenta até atingir um valor limite (ou ponto de ruptura), no qual o escoamento é interrompido e é iniciado o processo de regeneração. De forma geral, para fins didáticos, o ponto de ruptura é considerado aquele em a concentração no efluente é 5% da concentração inicial e a porcentagem de soluto removida é cerca de 99% (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004).

No caso de o processo de adsorção continuar além do ponto de ruptura, a concentração no efluente aumentaria rapidamente para $C/C_0 = 0,5$, e depois mais lentamente se aproximaria de $C/C_0 = 1,0$, ponto conhecido como de exaustão ou saturação. Pelo balanço material, a área entre a curva de ruptura e a linha em $C/C_0 = 1,0$ é proporcional ao soluto adsorvido se o leito estiver em equilíbrio com a alimentação. A quantidade de soluto adsorvida é igualmente

proporcional a área retangular a esquerda do ponto τ na curva de ruptura, que representa o tempo ideal para uma curva de ruptura vertical (para uma curva simétrica, τ é o tempo que a concentração no efluente é 50% de C_o). O tempo de ruptura (t_r) é sempre menor que o tempo ideal τ (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004).

Dessa forma, pode-se relacionar a quantidade total de soluto removido até o ponto de exaustão (q_t) e a quantidade de soluto removida até o ponto de ruptura (q_u) com uma curva de ruptura, por meio das Equações 2.29 e 2.30.

$$q_t = \frac{C_o Q}{m} \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.29)$$

$$q_u = \frac{C_o Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.30)$$

Em que:

q_t – quantidade de soluto adsorvida até o ponto de ruptura (mmol.g⁻¹);

q_u – quantidade de soluto adsorvida até o ponto de exaustão (mmol.g⁻¹);

C_o - concentração inicial do BPA (mmol/L);

Q - vazão do sistema (L/h);

m - massa de adsorvente (g);

C - concentração de BPA na saída do leito no instante t (mmol/L);

t_r - tempo de ruptura do leito obtido experimentalmente (h).

As porcentagens de remoção (%REM) nos pontos de ruptura e de exaustão podem ser determinadas através das Equações 2.31 e 2.32.

$$\%REM_r = \left(\frac{q_u m}{C_o Q t_r} \right) \cdot 100 \quad (2.31)$$

$$\%REM_e = \left(\frac{q_t m}{C_o Q t_e} \right) \cdot 100 \quad (2.32)$$

Em que:

q_t – quantidade de soluto adsorvida até o ponto de ruptura (mmol.g⁻¹);

q_u – quantidade de soluto adsorvida até o ponto de exaustão (mmol.g⁻¹);

C_o - concentração inicial do BPA (mmol/L);

Q - vazão do sistema (L/h);

m - massa de adsorvente (g);

t_r - tempo de ruptura do leito obtido experimentalmente (h);

t_e - tempo de exaustão obtido experimentalmente (h).

A forma e o tempo de aparição da curva de ruptura têm grande influência na operação da coluna de leito fixo. Geralmente, as curvas de ruptura têm o formato padrão sigmoidal, mas elas podem assumir formatos mais íngremes ou achatados em alguns casos. Por exemplo, quando a adsorção é infinitamente rápida, a curva de ruptura seria uma linha vertical. Algumas características como a taxa e o mecanismo de adsorção, a natureza do equilíbrio, a velocidade do fluido, a concentração do soluto na alimentação e o comprimento do leito contribuem para a determinação da forma da curva de ruptura de cada sistema. De forma geral, o tempo de ruptura decresce com a diminuição da altura do leito e o aumento da taxa de fluxo de fluido, concentração inicial de soluto e tamanho das partículas de adsorvente (TREYBAL, 1981).

Outro parâmetro importante para análise da curva de ruptura e da eficiência do sistema é a zona de transferência de massa (ZTM), que representa a região ativa do leito, onde ocorre uma variação expressiva de concentração. Com o tempo, a ZTM se desloca no sentido do escoamento com velocidade bem mais baixa que a do fluido no leito. Quando a ZTM é estreita com relação à altura do leito, a curva de ruptura é íngreme e há uma maior capacidade de remoção do sólido utilizada até o ponto de ruptura. Quando a ZTM se estende pelo leito, a curva de ruptura é longa e achatada e menos da metade da capacidade de remoção do leito é aproveitada. Em vista disso, quanto menor a ZTM mais eficiente é o uso do adsorvente e menores são os custos com sua regeneração (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004; TREYBAL, 1981).

A altura da ZTM é dada pela Equação 2.33:

$$h_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot H_L \quad (2.33)$$

Em que:

q_t – quantidade de soluto adsorvida até o ponto de ruptura (mmol.g^{-1});

q_u – quantidade de soluto adsorvida até o ponto de exaustão (mmol.g^{-1});

H_L – altura do leito (cm).

2.7.1 Modelagem matemática das curvas de ruptura

2.7.1.1 Modelo de Thomas

O modelo proposto por Thomas (1944) é frequentemente utilizado para estimar a capacidade máxima de adsorção de um material, além de predizer curvas de ruptura. Esse modelo pressupõe que a adsorção em fluxo contínuo é descrita pelo modelo de Langmuir, a

cinética de adsorção é de segunda ordem e reversível, e as resistências as difusões interna e externa são desprezíveis (DO NASCIMENTO et al., 2014; XU; CAI; PAN, 2013).

O modelo de Thomas pode ser descrito pela Equação 2.34:

$$\frac{C(t)}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th}}{Q}(q_{Th} \cdot m - C_o \cdot Q \cdot t)}} \quad (2.34)$$

Em que:

$C(t)$ - concentração de soluto na saída do leito (mmol.L^{-1});

C_o - concentração de soluto na entrada do leito (mmol.L^{-1})

K_{Th} - constante cinética de Thomas ($\text{L.mmol}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

Q - vazão do fluido (L.h^{-1});

q_{Th} - máxima capacidade de adsorção do leito (mmol.g^{-1});

m - massa de adsorvente (g);

t - tempo de operação (h).

2.7.1.2 Modelo de Yoon-Nelson

O modelo proposto por Yoon e Nelson (1984) é um modelo de curva de ruptura simples que não necessita do conhecimento de características detalhadas do adsorvente e do adsorbato, assim como não exige os parâmetros do leito. Ele assume que a diminuição na taxa de probabilidade de adsorção de cada molécula de adsorbato é proporcional a probabilidade de adsorção do adsorbato e da ruptura do leito (XU; CAI; PAN, 2013). Esse modelo fornece informações sobre o tempo necessário para que se alcance 50% de saturação do leito (t^*), determina o parâmetro cinético do processo (K_{YN}) (AHMED; HAMEED, 2018), e pode ser representado pela Equação 2.35:

$$\frac{C(t)}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(\tau - t)}} \quad (2.35)$$

Em que:

$C(t)$ - concentração de soluto na saída do leito (mmol.L^{-1});

C_o - concentração de soluto na entrada do leito (mmol.L^{-1})

K_{YN} - constante de taxa de velocidade de Yoon e Nelson (h^{-1});

τ - tempo necessário para reduzir a concentração de soluto em 50% (h).

2.7.1.3 Modelo de Yan e colaboradores

O modelo de Yan, Viraraghavan e Chen (2001), conhecido também como *modified dose-response*, é uma equação empírica proposta que poderia solucionar algumas desvantagens do modelo de Thomas, em especial sua importante deficiência em prever a concentração do efluente no tempo zero (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2008). O modelo é dado pelas Equações 2.36 e 2.37:

$$\frac{C(t)}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot t}{b}\right)^a} \quad (2.36)$$

$$b = \frac{q_Y m}{C_o} \quad (2.37)$$

Em que:

$C(t)$ - concentração de soluto em solução na saída do leito (mmol.L^{-1});

C_o - concentração de soluto em solução na entrada do leito (mmol.L^{-1})

Q - vazão do fluido (L.h^{-1});

t - tempo de operação (h);

a - parâmetro adimensional do modelo;

q_Y - capacidade de adsorção máxima (mmol.g^{-1});

m - massa de adsorvente (g).

Além dos já conhecidos e amplamente utilizados modelos matemáticos de curva de ruptura citados anteriormente, modelos fenomenológicos também são aplicados para o estudo de adsorção em leito fixo. Os modelos fenomenológicos, quando corretamente validados, são vantajosos para identificação de mecanismos de transferência de massa e para predição fora da faixa de valores nos quais os parâmetros do modelo foram obtidos, sendo uma importante ferramenta de elaboração de projetos (SUZAKI et al., 2017). Recentes modelos fenomenológicos alternativos propostos por Georgin *et al.* (2020) e de Andrade *et al.* (2020) foram utilizados para a descrição de curvas de ruptura.

2.7.1.4 Modelo de equilíbrio local instantâneo (ILE)

O modelo proposto por Georgin *et al.* (2020) é baseado na lei da conservação de massa e pressupõe que a transferência de massa entre o sólido e o fluido é relativamente rápida. Assume-se também que o equilíbrio local entre a fase líquida e a fase adsorvida é sempre mantido ao longo da coluna, indicando que a resistência à transferência de massa nas partículas

não é significativa. O balanço para a fase móvel a velocidade constante é dado pela Equação 2.38:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.38)$$

Em que:

u – velocidade superficial (cm.min⁻¹);

C – concentração na fase líquida (mg.L⁻¹);

z – posição axial (cm);

ε_b – porosidade;

ρ_p – massa específica da partícula (g.cm⁻³);

D_L – coeficientes de dispersão axial (cm².min⁻¹).

A solução do modelo parte da substituição do termo $\partial q / \partial t$ na Equação 2.38. Esse termo é modificado pelo modelo de isoterma mais adequado através da regra da cadeia, como expostos pelas Equações 2.39, 2.40 e 2.41:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial q}{\partial C} \quad (2.39)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z}}{\left(1 + \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \rho_p \frac{dq}{dC} \right)} \quad (2.40)$$

$$\frac{dq}{dC} = \frac{d}{dC} \left(q_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \right) \quad (2.41)$$

O coeficiente de dispersão axial é um parâmetro estimado através dos ajustes aos dados experimentais.

Os autores resolveram as equações do modelo utilizando o método das linhas que discretiza as equações diferenciais parciais para equações diferenciais ordinárias através de diferenças finitas.

2.7.1.5 Modelo de difusão de sítio duplo (DualSD)

O modelo DualSD foi proposto por de Andrade *et al.* (2020) e assim como o modelo ILE se baseia na lei de conservação de massa e considera as hipóteses de que o processo é isotérmico e isobárico, as propriedades das fases permanecem constantes e há equilíbrio

termodinâmico entre o adsorvente o fluido. Dessa forma o balanço material é representado pela Equação 2.42.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_o \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\rho_B}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.42)$$

Em que:

C – concentração de soluto na fase líquida (mmol.L⁻¹);

q – quantidade de soluto de adsorvente (mmol.g⁻¹);

D_a – coeficiente de dispersão axial (cm².min⁻¹);

u_o – velocidade intersticial (cm.min⁻¹);

ρ_B – densidade do leito fixo (g.L⁻¹);

ε – fração de espaço vazio.

Esse modelo deriva da aplicação de modelos de força motriz linear e pressupõem a existência de dois tipos de sítios de adsorção na superfície do adsorvente que possuem comportamento cinéticos diferentes devido à condições químicas ou de textura (DE ANDRADE et al., 2020b). Dessa forma, as resistências à transferência de massa dos dois tipos de sítios são combinadas e o valor $\partial q / \partial t$ presente na Equação 2.42 é substituído pela soma das Equações 2.43 e 2.44:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = K_{S1} \left(\alpha \left(\frac{q_{max} K_L C}{1 + K_L C} \right) - q_1 \right) \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = K_{S2} \left((1 - \alpha) \left(\frac{q_{max} K_L C}{1 + K_L C} \right) - q_2 \right) \quad (2.44)$$

Em que:

q₁ - quantidade de soluto adsorvido a sítios do tipo 1 (mmol.g⁻¹);

q₂ - quantidade de soluto adsorvido a sítios do tipo 2 (mmol.g⁻¹);

K_{S1} - coeficiente de transferência de massa dos sítios do tipo 1 (min⁻¹);

K_{S2} - coeficiente de transferência de massa dos sítios do tipo 2 (min⁻¹);

α – fração de contribuição dos sítios do tipo 1 para a quantidade total adsorvida.

O coeficiente de dispersão axial é dado pela Equação 2.45:

$$D_a = u_o d_p \left(\frac{20}{\varepsilon} \frac{D_m}{u_o d_p} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.45)$$

Em que:

D_a – coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$);

u_o – velocidade intersticial ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$);

d_p – diâmetro da partícula de adsorvente (cm);

ε – fração de espaço vazio;

D_m – difusividade molecular calculada pela equação Stokes-Einstein ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$).

Os autores utilizaram o método dos volumes finitos para a resolução do modelo e o método implícito de Rosenbrock para a resolução das equações diferenciais ordinárias.

2.8 Modelagem molecular

A estrutura e a energia dos poros nos materiais adsorventes têm grande influência no processo adsorptivo; controlando o formato da isoterma, como foi indicado anteriormente pela classificação da IUPAC. Todavia, a estrutura morfológica da molécula de adsorbato é igualmente importante para o comportamento da adsorção (CÁRDENAS; MÜLLER, 2019). Uma forma de especificar a natureza do adsorbato é através procedimentos numéricos. Nesse contexto, a modelagem molecular se apresenta como uma ferramenta notável para um entendimento mais profundo e embasado do processo (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

A modelagem molecular pode ser definida como um grupo de ferramentas e esquemas computacionais utilizados para construção, visualização e análise de estruturas de moléculas, além de simulação de suas propriedades e comportamentos. Essa é uma área de estudo que tem se desenvolvido fortemente em virtude do aperfeiçoamento de *softwares* e do alto desempenho de computadores. A simulação computacional permite compreender melhor a estrutura de compostos químicos e relacioná-la com as propriedades físico-químicas e estereo-eletrônicas da matéria (COHEN et al., 1990).

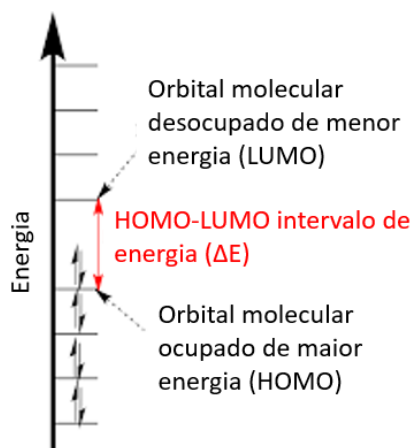
O estudo da correlação entre a morfologia da molécula e as propriedades da matéria é dado através de parâmetros conhecidos como descritores moleculares. Eles são o resultado de procedimentos lógicos e matemáticos que transformam um dado químico codificado em um número significativo ou em um resultado útil de experimento. Esses parâmetros podem ser

teóricos, empíricos ou derivados características experimentais já conhecidas (CONSONNI; TODESCHINI; PAVAN, 2002; KARELSON; LOBANOV; KATRITZKY, 1996).

O estudo de descritores moleculares químico-quânticos têm sido uma área bastante explorada. Esses descritores foram utilizados em correlações com a reatividade de compostos orgânicos, com coeficientes de partição octanol/água, e com índices de retenção cromatográficos, entre outras propriedades físicas (KARELSON; LOBANOV; KATRITZKY, 1996). Inibidores de corrosão, química farmacêutica e agricultura são algumas das áreas nas quais os descritores moleculares químico-quânticos são amplamente aplicados. Além dessas, esses parâmetros podem ter boa empregabilidade no estudo de adsorção, devido à sua capacidade de explicar características que contribuem para a remoção de substâncias de soluções aquosas (DE SOUZA et al., 2018).

As energias dos orbitais moleculares de fronteira, incluindo o orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) (Figura 2.8), são importantes descritores moleculares quântico-químicos (KARELSON; LOBANOV; KATRITZKY, 1996). Essas energias podem ser aplicadas para a análise da reatividade global. A energia de HOMO está associada com a habilidade de uma molécula de doar elétrons, de forma que quanto maior a energia de HOMO maior a capacidade doadora. Enquanto que a energia de LUMO está relacionada ao caráter de recepção de elétrons de uma molécula; quanto menor a energia de LUMO, maior sua capacidade de receber elétrons (REGTI et al., 2016).

A diferença de energia entre orbitais HOMO e LUMO (*gap*) também é um importante parâmetro para análise de reatividade e estabilidade de uma molécula. Maiores intervalos de energia significam menor reatividade da molécula, em consequência, maior estabilidade. As moléculas com maior dureza química são representadas pelo maior intervalo de energia e menor reatividade (KARELSON; LOBANOV; KATRITZKY, 1996; REGTI et al., 2016).

Figura 2.8 Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO

Fonte: Illustrated glossary of organic chemistry - homo-lumo gap (2017)

Diversos métodos de química quântica e modelagem molecular foram desenvolvidos para correlação de informações químicas. A teoria funcional de densidade (DFT) é um método teórico que permite o estudo da estrutura eletrônica de uma molécula, e que fornece valores precisos e fundamentais para esses descritores (DE SOUZA et al., 2018; MACDONALD et al., 2015). Alguns descritores baseados no método DFT são amplamente utilizados para descrever a reatividade química das moléculas, como: dureza química global (η), que determina a resistência à redistribuição de elétrons; potencial químico (μ), que está relacionado à força que elétron possui quando ligado ao átomo; e índice de eletrofilicidade global (ω), que representa a medida da habilidade de recepção de elétrons (DE SOUZA et al., 2018). Esses descritores são dados, respectivamente, pelas Equações 2.46, 2.47 e 2.48:

$$\eta = \frac{(-E_H + E_L)}{2} \quad (2.46)$$

$$\mu = \frac{-(E_H + E_L)}{2} \quad (2.47)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.48)$$

Em que:

η - dureza química global (eV);

μ - potencial químico (eV);

ω - índice de eletrofilicidade global (eV);

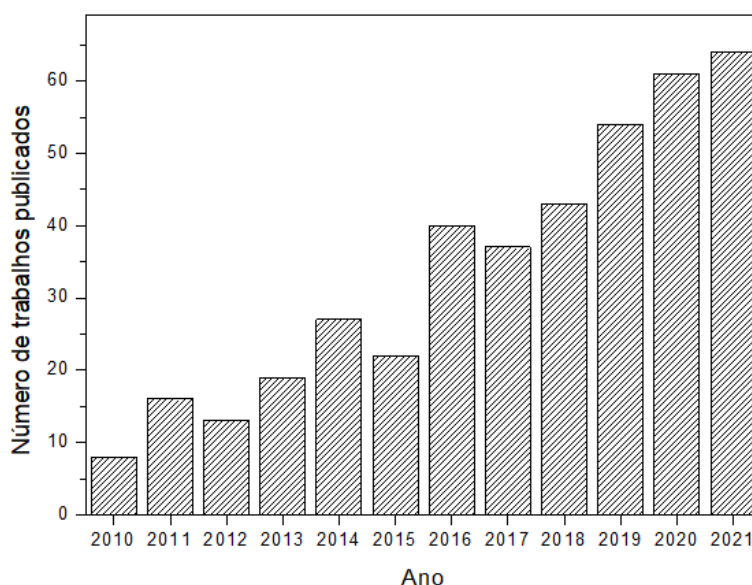
E_H – energia de HOMO (eV);

E_L – energia de LUMO (eV).

2.9 Background: processos adsorptivos na remoção do bisfenol A

Devido à grande preocupação em torno dos riscos associados ao bisfenol A, o desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento para sua remoção não é algo recente. Através de uma revisão de literatura com auxílio da base de documentos Scopus®, nota-se como o interesse pela adsorção como método de polimento avançado para a remoção do bisfenol A tem crescido consideravelmente na última década, como pode ser percebido pela Figura 2.9.

Figura 2.9. Números de trabalhos sobre adsorção de BPA entre os anos de 2010 e 2021



A literatura apresenta diversos trabalhos que avaliam a adsorção de BPA, principalmente utilizando o carvão ativado comercial (HARTONO et al., 2016). Entretanto, adsorventes não convencionais de baixo custo têm sido estudados com mais frequência para aprimorar a viabilidade econômica e ambiental. Dentre os adsorventes mais investigados recentemente destacam-se o biochar, os resíduos agroindustriais, a biomassa e os materiais argilosos.

Hayoun et al. (2021) utilizaram uma abundante biomassa lignocelulósica, sementes de girassol modificadas por ácido sulfúrico, como adsorvente para a remoção de BPA. Sob as condições de concentração inicial da solução de 50 mg/L, dosagem de adsorvente de 1,5 g/L e pH 2, uma remoção de 87,81% de adsorbato foi removido. A adsorção foi controlada pela transferência de massa em filme externo nas etapas iniciais do processo e pela difusão intrapartícula no estágios finais.

Dehghani et al. (2016) avaliaram a performance da quitosana como adsorvente de baixo custo. Os autores determinaram a dosagem de 0,06 g/L, concentração inicial da solução de 0,1 mg/L, pH 5 como condições ótimas do processo, que resultaram na capacidade máxima de adsorção de 34,48 mg/g. Os modelos de pseudossegunda ordem e Langmuir descreveram bem os dados cinéticos e de equilíbrio, respectivamente, indicativo da ocorrência de quimissorção na adsorção em monocamada.

Casca de arroz desidratada foi aplicada por Balarak et al. (2019) para a remoção de BPA. Os autores reportaram que 99,1% do contaminante foi adsorvido de uma solução de concentração inicial de 10 mg/L, em pH 3 e utilizando 4 g/L do adsorvente. O modelo de pseudossegunda ordem se ajustou bem aos dados experimentais cinéticos, e a isoterma seguiu o modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção predita pela isoterma de Langmuir foi de 27,12 mg/g à 60°C. Termodinamicamente, o processo foi descrito como exotérmico e espontâneo.

Wang e Zhang (2020) produziram biochar magnético a partir de cascas de toranja descartadas e avaliaram sua performance em soluções sintéticas de BPA. Os dados experimentais do processo foi bem descrito pelos modelos de pseudossegunda ordem e Langmuir e a máxima capacidade adsorptiva, à 25°C, foi de 342,47 mg/g. A adsorção do BPA pelo biochar foi um processo exotérmico espontâneo. A magnetização do adsorvente facilitou a separação do adsorbato e do adsorvente, melhorando a capacidade de regeneração do material. Foi notado que após quatro ciclos de adsorção/dessorção o material manteve 80% da capacidade de adsorção inicial.

Argila vermiculita modificada por surfactantes anfotéricos foi analisada por Liu et al. (2017) como adsorvente renovável e de baixo custo para a remoção de BPA e tetrabromobisfenol A (TBBPA) de meios aquosos. Os dados do processo também foram bem descritos pela isoterma de Langmuir e o modelo cinético de pseudossegunda ordem. A máxima capacidade adsorptiva foi reportada como 92,67 e 88,87 mg/g para o BPA e TBBPA, respectivamente. O adsorvente produzido possui também bom potencial de regenerabilidade, visto que a capacidade de remoção caiu apenas 10% após quatro ciclos de adsorção/dessorção.

Garikoé et al. (2020) utilizaram argilas organofilizadas preparadas a partir de diversos surfactantes catiônicos na remoção do contaminante BPA. Em temperatura ambiente e pH ácido, as capacidades máximas de adsorção variaram entre 88 e 127 mg/g de acordo com o tipo de surfactante. O estudo observou que tanto a fisissorção como a quimissorção estão envolvidas

no processo que foi bem descrito pelos modelo cinético de pseudossegunda ordem e pelo modelo de equilíbrio de Langmuir. A performance da adsorção foi diretamente influenciada pela concentração inicial da solução, o pH do meio, a temperatura e a dosagem do surfactante.

Por outro lado, o número de estudos sobre a remoção do bisfenol A em leito fixo é mais limitado. Hernández-Abreu et al. (2020) avaliaram a influência da concentração inicial (0,005-0,04 kg/m³), dosagem de adsorvente (0,01-0,05 g) e vazão (0,2 – 1,0 mL/min) na performance da adsorção utilizando xerogel e carvão ativado à base de lignina. Os valores da capacidade de adsorção de saturação do foram de 253 e 78 mg/g, para o carvão e o xerogel, respectivamente.

Bhatia et al. (2019) estudaram a utilização de carvão ativado magnetizado com óxido de ferro e impregnado com sal quaternário de amônio para a remoção de BPA. Foi determinado que o modelo de Yan et al. melhor descreveu os dados experimentais e as capacidades de adsorção foram de 14,40 e 45,60 mg/g nos pontos de ruptura e saturação, respectivamente (dosagem adsorvente = 0.5g; concentração inicial = 20 mg/L e vazão de 2 mL/min). Já a eficiência do carvão ativado comercial foi avaliada por Katsigiannis et al. (2015) que utilizaram colunas de leito fixo em série para a remoção de diversos contaminantes emergentes. Com a altura do leito de 16 cm e concentração inicial de 0,002 mg/L, o BPA foi quase completamente removido. Os autores também reportaram que a eficiência manteve-se em 74,7% após cinco dias de processo.

Vakili et al. (2019) utilizaram um compósito de zeólita/quitosana para a remoção de micro contaminantes orgânicos como bisfenol, carbamazepina, cetoprofeno e tonalide. Os parâmetros de concentração inicial e pH foram otimizados através da metodologia de superfície de resposta. Aproximadamente 89% de BPA foi removido nas condições ótimas de 5,1 pH e 1,636 mg/L. Hortono et al. (2016) prepararam e aplicaram compósitos de alginato de cálcio/nanotubos de carbono/esferas de TiO₂ na adsorção de BPA em leito fixo. A influência dos parâmetros de altura do leito (15 – 20 cm), vazão volumétrica (2,0 – 6,0 mL/min) e concentração inicial da solução (10 – 30 mg/L) foi avaliada, o modelo de Yan et al. teve o melhor ajuste aos dados e a capacidade máxima obtida foi de 5,46 mg/g.

Yonten et al. (2016) reportou a eficiência do uso do fungo *Pleurotus eryngii* imobilizado na resina polimérica Amberlite XAD-4. Cerca de 90% de BPA foi removido das soluções aquosas com pH 11 e concentração inicial de 120 mg/L. Batra et al. (2019) também utilizaram resinas poliméricas (XAD-7), neste caso impregnada com sal quaternário de amônio. Na concentração inicial de 20 mg/L e vazão volumétrica de 2 mL/min 94,4% do BPA foi removido.

Ortiz-Martínez et al. (2016) utilizaram compósitos de argila orgânica-inorgânica pilarizada para a remoção de BPA e 2,4-diclorofenol (2,4-D). Os autores utilizaram concentração inicial de 10 mg/L, vazão volumétrica de 1,5 mL/min e altura do leito de 30 cm. O adsorvente teve demonstrado uma maior afinidade com o BPA, apresentando capacidade de remoção de 1,40 mg/g até o ponto de ruptura, enquanto que o 2,4-D obteve capacidade adsorptiva de 2,4-D. Foi observado que os adsorventes demonstraram melhor performance em sistemas de banho finito.

2.10 Considerações acerca da revisão de Literatura

Conforme exposto nesse capítulo, o estudo da remoção do contaminante emergente bisfenol A presente em matrizes aquosas é de grande relevância, posto que esse composto apresenta significativa capacidade de desregulação endócrina, sendo capaz de desencadear múltiplas reações adversas à saúde humana e animal. Dentre as tecnologias avançadas de tratamento apresentadas, a adsorção além de fácil operação foi considerada uma opção ambiental e economicamente viável, ademais a utilização de materiais alternativos, como argilas bentonitas, torna o processo mais atrativo. Dessa forma, nesse trabalho, a exequibilidade da remoção do bisfenol A de meios aquosos utilizando material argiloso é avaliada através de adsorção em sistema de banho finito e dinâmico em leito fixo, de acordo com os aspectos gerais e modelos matemáticos e fenomenológicos apresentados nesse ao decorrer desse capítulo.

3. Teste de afinidade do Bisfenol A com diferentes bio/adsorventes

3.1 Introdução

No Capítulo 2 foi abordada a questão da contaminação de corpos hídricos por bisfenol A, que tem suscitado grande preocupação devido a seu potencial de desregulação endócrina. Ademais, foi discutida a aplicabilidade da implementação do processo adsorativo como uma tecnologia avançada de polimento para a remoção desse micro contaminante de meios aquosos. Um dos fatores que influenciam diretamente a eficiência da adsorção é a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato [1], portanto, a definição do melhor sistema é parte crucial do processo. Materiais não convencionais de baixo custo como argilas, resíduos agro-industriais, biochar, e bioadsorventes têm apresentado capacidades adsorativas promissoras e potencial como alternativa a carvões ativados [2]. Por exemplo, diferentes argilas e biomassas foram previamente utilizadas, em estudos do mesmo grupo de pesquisa no qual esse trabalho está inserido, para a eficiente remoção de íons metálicos [3–5], fármacos [6–8], pesticidas [9,10] e hidrocarbonetos aromáticos [11,12].

Nesse âmbito, essa etapa do trabalho teve como objetivo realizar testes exploratórios de afinidade entre o bisfenol A e diversos bio/adsorventes. Argilas brasileiras, como a Verde-lodo, Bofe, Fluidgel, Vermiculita e Spectrogel tipo-C; e biomassas, como resíduos da alga *Sargassum filipendula* e blendas de sericina e alginato, foram avaliadas a fim de determinar o melhor sistema para a remoção desse contaminante.

3.2 Materiais e métodos

Os testes de afinidade adsorativa foram realizados com argilas bentoníticas *in natura* e calcinada, argila organofílica e vermiculita, resíduos da extração de alginato e blenda de sericina/alginato. As argilas Fluidgel, Verde-lodo e Bofe foram doadas pela empresa Dolomil LTDA; a argila do tipo Vermiculita expandida foi fornecida pela Brasil Minérios LTDA; e a argila Spectrogel tipo-C foi doada pela empresa Spectrochem®. Os resíduos da extração de alginato foram derivados da alga marrom *Sargassum filipendula*, coletada no litoral de São Paulo (Praia da Cigarra- São Sebastião). Os casulos para a preparação da blenda de sericina/alginato foram doadas pela empresa Bratac®.

3.2.1 Preparo dos bio/adsorventes

As argilas bentoníticas do tipo Verde-lodo, Bofe e Fluidgel foram analisadas na sua forma in natura e calcinada. O processo de calcinação foi realizado em forno Mufla por 24 h a 500 °C, com o objetivo de aumentar a capacidade de troca iônica e aperfeiçoar a estabilidade mecânica. As argilas do tipo Spectrogel tipo-C e Vermiculita expandida foram utilizadas conforme recebidas, sem modificações adicionais. O preparo da alga marrom *Sargassum filipendula* para a obtenção do resíduo da extração do alginato e o preparo das blendas de sericina/alginato, pura e reticulada com polietilenoglicol diglicídico (PEG), foram conduzidas de acordo com as metodologias descritas por Coelho et al. [13], de Andrade et al. [14] da Silva et al. [15], respectivamente, trabalhos desenvolvidos por integrantes do grupo de pesquisa no qual o presente trabalho se insere. Os bio/adsorventes foram moídos e classificados com o auxílio de peneiras Tyler de 16 e 24 mesh para obtenção de partículas com diâmetro médio de 0,855 mm.

3.2.2 Preparo do adsorbato

Bisfenol A (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e água ultrapura de osmose reversa (OS20LXE, Gehaka, Brazil) foram utilizados para a preparação de todas as soluções sintéticas. As concentrações inicial e final do contaminante foram determinadas através de espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu, UV-mini 1240, Brasil) no comprimento de onda de 226 nm.

3.2.3 Teste de afinidade

Os testes de afinidade foram realizados em triplicata, adicionando-se 0,5 g de cada bio/adsorvente em frascos de Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de bisfenol A, com concentração inicial de 0,1 mmol/L. Realizou-se também ensaios contendo água ultrapura e os bio/adsorventes (ensaios em branco), na mesma proporção, a fim de ajustar os valores principais e eliminar qualquer possível interferência na leitura. Os frascos foram mantidos em agitação constante em Shaker incubador (Lab Companion, SI-600R, Coréia do Sul) a 25°C e 200 rpm, por 48h.

Decorridas as 48 horas, alíquotas de cada ensaio foram retiradas, centrifugadas (L600, Cence®) a 4000 rpm por 10 minutos, e posteriormente filtradas com membranas hidrofílicas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e poro de 0,45 μm de diâmetro. Os parâmetros de capacidade de adsorção (mmol/g) e a porcentagem de remoção (%) foram determinados pelas equações (3.1) e (3.2), respectivamente:

$$q_e = \frac{V}{m}(C_o - C_e) \quad (3.1)$$

$$\%R = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

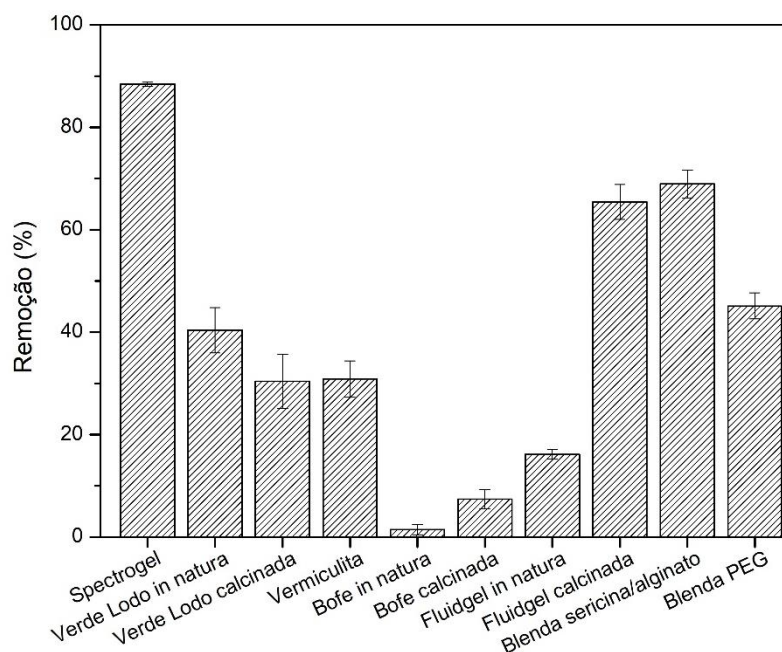
Onde: q_e = quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mmol.g^{-1}); C_o = concentração inicial de soluto (mmol.L^{-1}); C_e = concentração de soluto em solução no equilíbrio (mmol.L^{-1}); V = volume de solução (L); e m = massa de adsorvente (g).

3.3 Resultados e discussão

A eficiência de um processo de adsorção está diretamente associada a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Portanto, os testes de afinidade foram realizados com o objetivo de estabelecer o sistema mais promissor para a remoção do bisfenol A. As porcentagens (%) e as capacidades de remoção (mmol/g) estão apresentadas na Tabela 3.1 e Figura 3.1.

Tabela 3.1 Valores de porcentagem de remoção e capacidade adsorptiva de diferentes bio/adsorvente na adsorção de bisfenol A.

Bio/adsorvente	%Rem	$q_e \cdot 10^3$ (mmol/g)
Spectrogel tipo-C	$88,45 \pm 0,44$	$10,010 \pm 0,005$
Verde-lodo <i>in natura</i>	$40,37 \pm 4,39$	$4,170 \pm 0,465$
Verde-lodo calcinada	$30,44 \pm 5,30$	$3,863 \pm 0,562$
Vermiculita	$30,85 \pm 3,53$	$3,907 \pm 0,374$
Bofe <i>in natura</i>	$1,45 \pm 0,95$	$0,792 \pm 0,101$
Bofe calcinada	$7,39 \pm 1,86$	$1,422 \pm 0,197$
Fluidgel <i>in natura</i>	$13,46 \pm 4,70$	$2,350 \pm 0,465$
Fluidgel calcinada	$65,43 \pm 3,42$	$7,571 \pm 0,362$
Resíduo da alga <i>Sargassum filipendula</i>	-	-
Blenda sericina/alginato	$68,94 \pm 2,71$	$7,944 \pm 0,287$
Blenda PEG	$45,13 \pm 2,51$	$5,421 \pm 0,266$

Figura 3.1 Porcentagem de remoção de diferentes bio/adsorvente na adsorção de bisfenol A.

Os resultados obtidos com o resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* não forneceram resultados confiáveis, portanto não foram exibidos na Tabela 3.1. Esse comportamento pode ser atribuído a erros na leitura do UV-vis, já que o resíduo da alga confere uma forte cor amarelada que pode interferir na leitura, mesmo com a realização dos ensaios em branco. Este fato pode justificar também os baixos valores de porcentagem e capacidade adsorptiva da argila do tipo Bofe, que atribui cor marrom-avermelhada às soluções.

De acordo com a Tabela 3.1 e a Figura 3.1, em banho finito, a argila organofílica Spectrogel tipo-C apresentou maiores valores de porcentagem de remoção e de capacidade adsorptiva, 88% e 0,010 mmol/g, respectivamente. O bom resultado obtido pela Spectrogel tipo-C pode ser atribuído a sua característica organofílica que favorece a adsorção de compostos orgânicos. O teste de Tukey (Tabela 3.2), realizado através do *software* Statistica, indicou que a porcentagem de remoção de bisfenol A obtida pela argila Spectrogel tipo-C é estatisticamente diferente das médias das porcentagem remoção médias dos demais adsorventes dentro de um intervalo de 95% de confiança ($p < 0,05$). Portanto, dentro dos parâmetros avaliados, o melhor desempenho da argila Spectrogel tipo-C não é equiparável.

Tabela 3.2 Teste de Tukey para a porcentagem de remoção dos diferentes bio/adsorventes.

	Bio/adsorvente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Spectrogegel tipo-C		0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000224	0.000211
2	Verde-lodo <i>in natura</i>	0.000211		0.040494	0.055177	0.000211	0.000211	0.000212	0.000211	0.000211	0.000211	0.771024
3	Verde-lodo calcinada	0.000211	0.040494		1.000000	0.000211	0.000211	0.001458	0.000211	0.000211	0.000211	0.000419
4	Vermiculita	0.000211	0.055177	1.000000		0.000211	0.000211	0.001096	0.000211	0.000211	0.000211	0.000517
5	Bofe <i>in natura</i>	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211		0.361636	0.001096	0.000211	0.999889	0.000211	0.000211
6	Bofe calcinada	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.361636		0.096055	0.000211	0.135035	0.000211	0.000211
7	Fluidgel <i>in natura</i>	0.000211	0.000212	0.001458	0.001096	0.001096	0.096055		0.000211	0.000475	0.000211	0.000211
8	Fluidgel calcinada	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211		0.000211	0.909201	0.000211
9	Resíduo alga	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.999889	0.135035	0.000475	0.000211		0.000211	0.000211
10	Blenda sericina/alginate	0.000224	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.909201	0.000211		0.000211
11	Blenda PEG	0.000211	0.771024	0.000419	0.000517	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	0.000211	

Deste modo, essa argila organofílica foi escolhida como material adsorvente mais promissor para dar continuidade aos ensaios de adsorção em banho finito e leito fixo do presente trabalho. A Spectrogegel tipo-C é um adsorvente ainda pouco estudado para a remoção de contaminantes emergentes, e tanto como é do conhecimento da autora, ainda não há na literatura trabalhos aplicando-a para a adsorção do bisfenol A.

3.4 Conclusão

O teste de afinidade determinou que, dentre os bio/adsorventes analisados nesse trabalho, a argila organofílica do tipo bentonita Spectrogegel tipo-C foi o material adsorvente de melhor desempenho, com porcentagem de remoção de 88% e capacidade adsorptiva de 0,01001 mmol/g. Dessa forma, essa argila foi selecionada para os demais testes de adsorção do bisfenol A.

References

- [1] D.O. Cooney, Adsorption design for wastewater treatment, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 1998.
- [2] J.R. De Andrade, M.F. Oliveira, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 3103–3127. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137>.
- [3] H.P. de S. Costa, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed bed biosorption and ionic exchange of aluminum by brown algae residual biomass, *J. Water Process Eng.* 42 (2021) 102117. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102117>.
- [4] T.N. Soeiro, E.D. De Freitas, G.S. Maia, A.B. Santos, M.G.A. Vieira, R. Guirardello, Evaluation of Cu²⁺ ions adsorption equilibrium in calcined bentonite clay and after treatment with sodium, *Chem. Eng. Trans.* 57 (2017) 619–624. <https://doi.org/10.3303/CET1757104>.
- [5] M. Cantuaria, E. Nascimento, A. Neto, O. Dos Santos, M. Vieira, Removal and recovery of silver by dynamic adsorption on bentonite clay using a fixed-bed column system, in: *Adsorpt. Sci. Technol.*, Multi-Science Publishing Co. Ltd, 2015: pp. 91–103. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.2.91>.
- [6] J.R. de Andrade, M.F. Oliveira, R.L.S. Canevesi, R. Landers, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors, *J. Mol. Liq.* 312 (2020) 113427. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113427>.
- [7] R. Antonelli, F.R. Martins, G.R.P. Malpass, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Ofloxacin adsorption by calcined Verde-lodo bentonite clay: Batch and fixed bed system evaluation, *J. Mol. Liq.* 315 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113718>.
- [8] G.S. Maia, J.R. de Andrade, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Powder Technol.* 345 (2019) 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.097>.
- [9] F. Manzotti De Souza, A.M. Lazarin, M. Gurgel, A. Vieira, O. Aparecida, A. Dos Santos, Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study on atrazine adsorption in organophilic clay, (2018). <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22767>.
- [10] F.M. de Souza, O.A.A. dos Santos, M.G.A. Vieira, Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 18329–18342. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05196-w>.
- [11] S.K.F. Stofela, A.F. de Almeida Neto, M.L. Gimenes, M.G.A. Vieira, Adsorption of toluene into commercial organoclay in liquid phase: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Can. J. Chem. Eng.* 93 (2015) 998–1008. <https://doi.org/10.1002/cjce.22174>.
- [12] L.F. Lima, G.C. Silva, M.G.A. Vieira, Fluid-dynamic Study of Benzene Adsorption from Liquid Phase by Commercial Organoclay, in: S. Pierucci, J.J. Klemeš, L. Piazza,

- S. Bakalis (Eds.), Chem. Eng. Trans., 2017. www.aidic.it/cet (accessed March 25, 2021).
- [13] C.M. Coelho, J.R. de Andrade, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Removal of propranolol hydrochloride by batch biosorption using remaining biomass of alginate extraction from *Sargassum filipendula* algae, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 16599–16611. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08109-4>.
- [14] J.R. de Andrade, M.G.C. da Silva, M.L. Gimenes, M.G.A. Vieira, Bioadsorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous solutions by sericin-alginate particles produced from *Bombyx mori* cocoons, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 25967–25982. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2651-5>.
- [15] T.L. da Silva, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Palladium adsorption on natural polymeric sericin-alginate particles crosslinked by polyethylene glycol diglycidyl ether, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105617. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105617>.

4. Adsorção de bisfenol A em banho finito

Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto organoclay: Experimental design, kinetic, equilibrium and thermodynamic study*

Marina Barbosa de Farias^a; Meuris Gurgel Carlos da Silva^a; Melissa Gurgel Adeodato Vieira^a

^a School of Chemical Engineering, University of Campinas (UNICAMP), Albert Einstein Avenue, 500, 13083-852 Campinas, São Paulo, Brazil

ABSTRACT

Bisphenol-A (BPA) is a common plasticizer that has been considered a chemical of concern due to its endocrine disruption potential. In this sense, this paper aimed to investigate the adsorption of this contaminant onto commercial organophilic clay named Spectrogel® as means of water remediation. For this, characterization techniques were carried out before and post-process to identify any major alterations to the adsorbent due to BPA uptake. A statistical central composite rotational design (CCRD) technique was performed for process optimization. The impact of adsorbent dosage mass (0.128-1.472 g.100 mL⁻¹, solution concentration (0.064-0.736 mmol/L⁻¹) and particle diameter (0.28-1.0 µm) on the adsorption capacity was analysed. It was defined 0.064 g of adsorbent dosage and an average particle size of 0.855 µm as optimum conditions, in which a 0.193 mmol.g⁻¹ (44.060 mg.g⁻¹) adsorption capacity was obtained. Static adsorption assays showed that the kinetics better followed the external mass transfer resistance model, whilst the isotherm data obtained at 15 and 25°C were well expressed by the Freundlich model and at 40 and 55°C by the D-R model, achieving a maximum adsorptive capacity of 0.4 mmol.g⁻¹ (91.316 mg.g⁻¹). The thermodynamic parameters reflected a spontaneous and endothermic process. Furthermore, numerous eluent solutions were tested to assess the regenerability of the adsorbent and sodium hydroxide displayed the best desorption capacity (77.8%). The Spectrogel® clay has shown to be very promising as an alternative adsorbent in the remediation of water contaminated with BPA.

.

Keywords: Bisphenol A; Adsorption; Endocrine-disrupting compounds; Organoclay; Water remediation.

4.1 Introduction

The amount of chemicals released into the environment has significantly increased over the years as a result of the growth of anthropogenic activities. Continually, synthetic and naturally occurring compounds are discharged into aquatic media compromising the ecosystem balance. Owing to the development and improvement of analytical techniques, some of these unmonitored chemicals have been detected and are usually called emerging contaminants (ECs) [1]. Even though ECs are commonly found in trace concentrations (ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$) their potential to cause adverse health outcomes has become a source of great concern [2].

Bisphenol A (BPA) is a synthetic compound that is primarily found in polycarbonate plastics and epoxy resins and it has been acknowledged as an endocrine-disrupting compound (EDC), a preeminent class of emerging contaminants [3]. Due to its continuous discharge into an aquatic environment, BPA has become a hazardous ubiquitous chemical. Studies have shown that BPA can disrupt the metabolism of both humans and animals even with low exposure [4–7]. Thus, the employment of efficient and up-to-date removal techniques has become crucial.

Adsorption, advanced oxidative processes (AOPs), membrane filtration and biodegradation are methods that have been recently evaluated since the conventional processes do not promote adequate removal or degradation of EDCs. Within this framework, adsorption emerges as a noteworthy advanced technique [8]. It stands out because of its simple design and operation, great efficiency, low energy requirements and absence of toxic by-products [9]. Even though activated carbon (AC) is the favoured adsorbent on an industrial level, its high costs of production and regeneration restrain its use. Hence, new approaches concerning novel adsorbent materials have been proposed [10]. Low-cost unconventional materials such as biochar, chitosan, clay minerals and agro-industrial by-products emerge as outstanding alternatives to AC for the uptake of emerging contaminants [10–13].

Clay minerals are abundant, non-toxic and stable low-cost materials that have been used in the uptake of pharmaceuticals [12–15], dyes [16], hormones [17], industrial chemicals [18–20], pesticides and herbicides [21,22]. Their great specific area, high thermal and chemical stability and high porosity favour a valuable adsorption capacity. However, some recalcitrant hydrophobic and/or organic contaminants, such as BPA, might not be efficiently removed by natural clay. This drawback can be overcome by the employment of chemical modifications [23]. The use of cationic surfactants is an effective route to generate inorganic layered clays

with a hydrophobic and organophilic surface, which improves the uptake of organic compounds such as BPA [22,23]. Promising results regarding the use of organophilic clay to the adsorption of organic emerging contaminants can be found in the literature [26]. Recently, Spectrogel® type-C, a Brazilian commercial organoclay, functionalized with dialkyl dimethylammonium (DMA), was applied for the removal of petroleum derivatives [18,24] and pharmaceuticals such as diclofenac sodium and losartan potassium [14,23,25] from aqueous media. Nevertheless, to the best of the author's knowledge, the Spectrogel® type-C clay, an accessible and affordable material, has not yet been employed for BPA uptake.

Aiming to fill this gap and taking into account the need for novel approaches in the removal of BPA from aquatic media, this paper aimed to evaluate the adsorptive property of Spectrogel® Type C. The Response Surface Methodology - Central Composite Rotational Design (CCRD) was applied to optimize vital processes parameters such as adsorbent dosage mass, solution concentration and particle diameter. The adsorption performance was analyzed through kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, a simplified batch design and desorption assays. In addition, the Brazilian bentonite organoclay was characterized before and after the adsorptive process.

4.2 Material and methods

4.2.1 Organoclay adsorbent

The Spectrogel® Type C, a commercial organophilic bentonite functionalized with dialkyl dimethylammonium (DMA), was donated by SpectroChem Company (Brazil). The organoclay was modified to alter its nature from hydrophilic to hydrophobic and improve its affinity to organic compounds. The company does not provide further details concerning the synthesis of this material. The received adsorbent was ground and sieved to obtain particles with 280-855 μm mean diameter.

4.2.2 Bisphenol A solution preparation

Bisphenol A (BPA), with $\geq 99\%$ purity, was acquired from Sigma-Aldrich® Brazil. The solutions were prepared using deionized water (OS20LXE, Gehaka, Brazil). The concentration of BPA in the samples was determined by a UV-vis spectrophotometer (UV-vis mini 1240, Shimadzu, Brazil) at a wavelength (λ_{max}) of 226 nm.

4.2.3 Influence of initial solution pH

Preliminary tests were conducted to scrutinise the effect that initial pH exerts in the uptake of BPA. In each assay, 0.5 g of Spectrogel® was put in contact with 50 mL of BPA solution (0.1 mmol.L⁻¹) in Erlenmeyer flasks of 125 mL. The initial pH values, which ranged between 3-11, were adjusted with HCl and NaOH solutions (0.1 mmol.L⁻¹). Triplicates of the experiments were subjected to constant agitation on a rotary shaker (SI-600R, LabCompanion, South Korea) at 200 rpm and 25°C for 48h. Before the adsorbance determination, the collected aliquots were centrifuged (L600, Cence®) at 4,000 rpm for ten minutes and then filtered on 0.45 µm PTFE hydrophilic membranes. The percentage of BPA removal was determined using Eq. (4.1).

$$\%Rem = [(C_o - C_f)/C_o] * 100 \quad (4.1)$$

Where C_o is the initial solution concentration (mmol.L⁻¹) and C_f is the final solution concentration (mmol.L⁻¹).

4.2.4 Experimental design

A central composite rotational design (CCRD) was employed with the aim of statistically optimize operational parameters. This method allows the estimation of the effect of the parameters on the final response (%Rem and q) in an effective way, decreasing the time and materials consumed. Adsorbent dosage mass, solution concentration and particle diameter were the experimental factors analysed. The CCRD consisted of a full 2³ factorial design, six-star points and triplicate on the central point. Tables 4.1 and 4.2 display the levels of the variables in which the trials were carried out and the experimental design matrix, respectively. The 17 experimental sets were conducted at natural pH solution, on a shaker at 200 rpm, 25°C, for 48h. The percentage removal and the quantity of BPA adsorbed were found using Eq. (4.1) and (4.2), respectively.

$$q_t = (C_o - C_t)(V/m) \quad (4.2)$$

Where C_t designates the solution concentration at a certain moment (mmol.L⁻¹); V refers to the volume (L) and m is the adsorbent mass (g).

The Statistica® 7 software was used for the construction of the experimental design matrix, data analysis with a 95% confidence level, the development of a prediction model for the process and the generation of the response surface.

Table 4.1 Levels in which the CCRD was performed

Variables	Code	Levels				
		-1.68	-1	0	+1	+1.68
Solution concentration (mmol.L ⁻¹)	x ₁	0.064	0.2	0.4	0.6	0.736
Adsorbent dosage (g.100 mL ⁻¹)	x ₂	0.128	0.4	0.8	1.2	1.472
Diameter (mm)	x ₃	0.28	0.43	0.637	0.85	1.0

Table 4.2 Experimental matrix with coded (x₁, x₂, x₃), real values (X₁, X₂, X₃) and the responses q (mmol.g⁻¹ and mg.g⁻¹) and removal (%).

Run	Coded variables			Real values			Adsorption capacity (mmol.g ⁻¹)	Adsorption capacity (mg.g ⁻¹)	Removal (%)
	x ₁	x ₂	x ₃	X ₁ (mmol.L ⁻¹)	X ₂ (g.100mL ⁻¹)	X ₃ (mm)			
1	-1	-1	-1	0.200	0.400	0.430	0.049	11.186	98.49
2	-1	-1	1	0.200	0.400	0.850	0.049	11.186	97.50
3	-1	1	-1	0.200	1.200	0.430	0.016	3.653	98.22
4	-1	1	1	0.200	1.200	0.850	0.016	3.653	98.95
5	1	-1	-1	0.600	0.400	0.430	0.145	33.102	96.63
6	1	-1	1	0.600	0.400	0.850	0.137	31.276	91.23
7	1	1	-1	0.600	1.200	0.430	0.049	11.186	98.62
8	1	1	1	0.600	1.200	0.850	0.050	11.415	99.06
9	-1.68	0	0	0.064	0.800	0.637	0.008	1.826	98.15
10	1.68	0	0	0.736	0.800	0.637	0.091	20.774	98.93
11	0	-1.68	0	0.400	0.128	0.637	0.193	44.060	61.67
12	0	1.68	0	0.400	1.472	0.637	0.027	6.164	99.24
13	0	0	-1.68	0.400	0.800	0.280	0.050	11.415	99.69
14	0	0	1.68	0.400	0.800	1.000	0.048	10.958	96.33
15	0	0	0	0.400	0.800	0.637	0.050	11.415	99.01
16	0	0	0	0.400	0.800	0.637	0.050	11.415	99.13
17	0	0	0	0.400	0.800	0.637	0.050	11.415	99.29

4.2.5 Adsorption kinetics

Adsorption kinetics experiments were performed with optimum values of the fixed adsorbent mass of 1.28 g.L⁻¹, the clay particle size of 855 µm, and at neutral pH. In Erlenmeyer flasks of 125 mL, 0.064 g of Spectrogel® was mixed with 50 mL of BPA solution at different levels of C₀ (0.064, 0.342 and 0.736 mmol.L⁻¹). The initial concentration values were determined based on previous studies regarding emerging contaminants and the detection limit of the UV-vis spectrophotometer [29,30]. The flasks were continuously stirred on a shaker (200 rpm, 25°C) and, in pre-established time intervals (0 to 2280 min), samples of 10 mL were collected with a syringe, centrifuged at 4,000 rpm for ten minutes and then filtered on 0.45 µm PTFE hydrophilic membranes. The adsorbed quantity was given by Eq. (4.2). The aliquots were collected until the residual BPA concentration of the assays remained constant.

The kinetics models of pseudo-first-order (PFO) [31], Eq. (4.3); pseudo-second-order (PSO) [32], Eq. (4.4); surface diffusion [33,34], Eq. (4.5); intraparticle diffusion (IP) [35], Eq. (4.6) and external mass transfer resistance (EMTR) [36], Eqs. (4.7) and (4.8), were adjusted to the experimental values through non-linear regression.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (4.3)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (4.4)$$

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 Bt} \quad (4.5)$$

$$q_t = K_i t^{1/2} + I \quad (4.6)$$

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM}(C - C_f) \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{K_{TM}V}{mq_m K_L} (1 + K_L C_f)^2 (C - C_f) \quad (4.8)$$

Where q_e is the quantity of BPA removed at equilibrium (mmol.g^{-1}); q_t refers to the quantity of BPA removed at a time t (mmol.g^{-1}); K_1 represents the PFO kinetic rate constant (min^{-1}); t is time (min); K_2 corresponds to the PSO kinetic rate constant ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); C is the bulk BPA solution concentration at a time t (mmol.L^{-1}); C_f is the BPA concentration at the fluid/solid interface (mmol.L^{-1}); V is the solution volume (L); m is the adsorbent mass (g); q_m is the maximum amount adsorbed in equilibrium (mmol.g^{-1}); K_L refers to the constant from Langmuir equilibrium model (L.mmol^{-1}); K_{TM} is the external film mass transfer coefficient (min^{-1}); K_i is the IP diffusion constant ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$); I is the constant associated with the thickness of the boundary layer (mmol.g^{-1}); $F(t)$ is the fraction of solute adsorbed at a time t ; Bt is a function of F that is calculated by the Eq. (9) when $F > 0.85$ and Eq. (10) when $F < 0.85$ [34]; and B is a time constant (min^{-1}) determined by the Eq. (11) [33], where D_i is the internal diffusion coefficient (cm^2/min) and r is the radius of the adsorbent particles.

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 \quad (4.9)$$

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (4.10)$$

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (4.11)$$

4.2.6 Adsorption isotherms

The equilibrium isotherm study was conducted with the same adsorbent mass of 1.28 g.L^{-1} and initial solution concentration oscillating from 0.02 to 1.0 mmol.L^{-1} , without any pH

adjustment. The experiments were conducted on a rotary shaker under continuous agitation of 200 rpm for 48h, to ensure equilibrium, at temperatures of 15, 25, 40 and 55°C. After the given time, samples of 10 mL of the trials were collected with a syringe, centrifuged at 4,000 rpm for ten minutes and then filtered on 0.45 µm PTFE hydrophilic membranes and their final concentration was verified by a UV-vis spectrophotometer. At equilibrium, the residual concentration of each sample was calculated using Eq. (4.12).

$$q_e = (C_o - C_e)(V/m) \quad (4.12)$$

Where C_e is the solution concentration during equilibrium (mmol.L⁻¹); V denotes the volume (L) and m is the adsorbent dosage (g).

The models of Langmuir [37], Freundlich [38] and Dubinin-Radushkevich (D-R) [39] were fitted to the obtained data through a non-linear regression procedure. These models are shown in Eq. (4.13), (4.14) and (4.15), as follows.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.13)$$

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad (4.14)$$

$$q_e = X_m \cdot \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (4.15)$$

Where q_e designates the equilibrium adsorptive capacity (mmol.g⁻¹); q_{max} represents the maximum single-layer adsorptive capacity predicted by Langmuir equation (mmol.g⁻¹); K_L is the Langmuir constant (L.mmol⁻¹); K_F represents the Freundlich constant [(mmol.g⁻¹). (L.mmol⁻¹)^{1/n}]; n is the Freundlich exponent; X_m denotes the D-R isotherm adsorption capacity (mmol.g⁻¹); K_{DR} is the constant related to the energy of adsorption (mol².J²) through the correlation $E = 1/\sqrt{2K_{DR}}$ (J.mol⁻¹); and ε represents the Polanyi potential (J.mol⁻¹) that is given by Eq.(4.16).

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad (4.16)$$

Where R designates the universal gas constant (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T is the temperature (K), C_s is the BPA solubility in water at a specific T (mmol.L⁻¹).

4.2.7 Adsorption thermodynamics

A thermodynamic analysis is fundamental for a complete understanding of the state of the system and the assessment of the feasibility and mechanism of the adsorption. This study was performed based on the obtained isotherm equilibrium data. The thermodynamic

parameters of Gibbs free energy (ΔG , kJ.mol^{-1}); enthalpy (ΔH , kJ.mol^{-1}) and entropy (ΔS , $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) were estimated following the Eq. (4.17)

$$K_c = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.17)$$

Where K_c represents the thermodynamic constant; T is the temperature (K); R denotes the universal gas constant ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

K_c was estimated according to Ghosal and Gupta method, Eq. (4.18), which is suitable for when the Freundlich model has a good fitting to the equilibrium data.

$$K_c = K_F M_W \left(\frac{1000}{M_W} \right)^{(1-1/n)} \quad (4.18)$$

Where K_F is the Freundlich isotherm constant [$(\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$]; M_W represents water's mass per liter at a certain temperature T (g.L^{-1}); n is the Freundlich heterogeneity factor.

The thermodynamic parameter of isosteric heat of adsorption (ΔH_{st}) was calculated from the equilibrium data as well through the Clausius-Clayperon equation, Eq. (4.19). For ΔH_{st} evaluation, the equilibrium concentration of BPA at each temperature (15, 20, 40 and 55 °C) was estimated for fixed values of adsorption capacities (q_e) of 2.739; 6.850; 15.980 and 29.678 mg.g^{-1} .

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_{st}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (4.19)$$

Where C_e is the solution concentration at equilibrium (mmol.L^{-1}) and C represents a constant.

4.2.8 Simplified batch adsorption design

Adsorption isotherms can be used to develop a simplified batch design, which is useful to estimate the quantity of adsorbent needed to achieve predetermined percentages of removal [39]. It is derived from the mass balance given in Eq. (4.10). In the case of the BPA adsorption on Spectrogel® type-C, the Freundlich isotherm model better fitted to the experimental data. Thus, q_e was substituted by the Freundlich equation and the K_F and n parameters were determined by the 25°C isotherm. Then, Eq. (4.10) can be rewritten as Eq. (4.20). In this study, it was performed a prediction of the mass of organoclay required to treat different volumes (ranging from 1 to 1000L) of BPA solution with C_o of 1 mmol/L , with removal percentages of 20, 40, 60 and 90%.

$$(C_o - C_e)V = m(K_F C_e^{1/n}) \quad (4.20)$$

4.2.9 Clay characterization

The physicochemical properties of Spectrogel® type-C, prior to and after the adsorption process, was analysed by a series of techniques, which are summarized in Table 4.3.

Table 4.3 Parameters and equipment used for the characterization techniques applied for the evaluation of the adsorbent before and after the adsorptive process.

Analysis	Equipment	Parameters
Fourier transform infrared spectrometer (FTIR)	Thermo Scientific, Nicolet 6700, USA	Analyses on transmittance mode, scan 32, resolution 4 cm ⁻¹ , spectral span in the range of 4000–400 cm ⁻¹ , KBr pellets
X-ray diffraction (XRD)	Philips X-ray, X'Pert-MDP, Netherlands	CuK α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), analyses on step-scan mode, range 5–90°, 40 kV acceleration voltage, 40 mA current
Thermogravimetric analysis	Shimadzu, DTG-60, Japan	Alumina holder, temperature range 30–900 °C, heating rate 10 and 20 °C/min, inert N ₂ atmosphere, gas flux at 50 mL/min

4.2.10 Desorption tests

Desorption assays are crucial to analyse the regenerability capacity of the adsorbent and consequently the possible reduction in waste generation and general costs. Six different eluents were evaluated, based on previous studies: ultrapure water, sodium hydroxide (0.1 mmol.L⁻¹), ethanol (10% v/v), methanol (10% v/v), sodium chloride (0.1 mmol.L⁻¹) and calcium chloride (0.1 mmol.L⁻¹) [41–43].

The tests were carried out in triplicate with contaminated organoclay, from kinetic studies ($C_o = 0.736 \text{ mmol.L}^{-1}$), which was filtrated from BPA solution and dried at ambient temperature for 24 h. In Erlenmeyer flasks of 125 mL, 0.064 g of organoclay was put into contact with 50 mL of eluent solution on a rotary shaker under constant agitation of 200 rpm, for 48h, at 25°C. The desorption efficiency was given by Eq. (4.21).

$$Des(\%) = (C_d V_d) / (q_e m_d) \cdot 100 \quad (4.21)$$

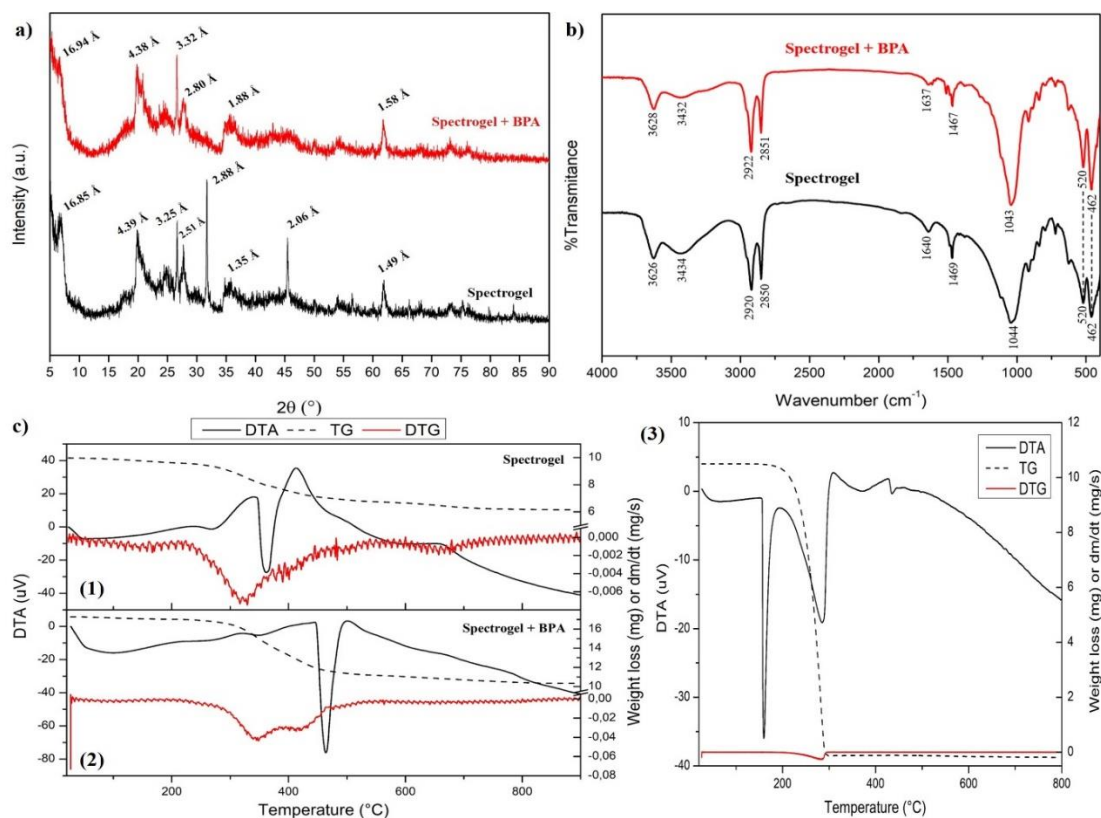
Where q_e represents the equilibrium adsorption capacity (mmol.g⁻¹); C_d represents the BPA concentration at the eluent (mmol.L⁻¹); V_d is the eluent volume (L) and m_d is the adsorbent mass (g).

4.3 Results and discussion

4.3.1 Clay characterization

X-ray diffraction (XRD) was employed to assess the crystallinity of the adsorbent. Figure 4.1(a) displays the X-ray diffractograms of Spectrogel® and contaminated Spectrogel®, with the values of interplanar distances determined by Bragg's Law. It was observed that the organoclay is majorly amorphous. The peaks identified on both clays' spectra indicate comparable interplanar distances, reflecting that the process does not provoke substantial changes to the lamellar layers of the adsorbent's crystalline structure. The basal interlayer distances (d_{001}), prior to and after the adsorption, were roughly the same (16.85 and 16.93 Å, respectively). According to studies present in literature, these d_{001} values, found at $2\theta \approx 5.2^\circ$, are akin to that expected for fresh bentonite ($d_{001} = 15$ Å) [43]. Moreover, both spectra show peaks that correspond to the incidence of montmorillonite (≈ 4.39 Å) and quartz (3.25 and 3.32 Å) in the composition of the organoclay [15,26]. Whilst, the peaks of 2.88 and 2.05 Å, detected in the spectrum of the unmodified adsorbent, indicate the existence of mica. The discerned peak around the angle 2θ of 62° is characteristic of minerals of dioctahedral morphology [44].

Figure 4.1 a) XDR analysis patterns for fresh and contaminated Spectrogel® type-C; b) FTIR spectroscopies for fresh and contaminated Spectrogel® type-C; c) Thermogravimetric, differential thermogravimetric, and differential thermal analyses for (1) fresh and (2) contaminated Spectrogel® type-C and (3) BPA.



The FTIR analysis was conducted to recognise functional groups and chemical bonds that are involved in the process. The FTIR spectra of both fresh and contaminated Spectrogel® are depicted in Figure 4.1(b). The peaks at 3626 cm^{-1} and 3434 cm^{-1} refer to the stretching of O-H bands and can be attributed to the presence of structural and interlayer water, respectively [28,45]. These peaks are characteristic of montmorillonite in the composition of the organoclay [30], which corroborates the findings of the DRX analysis. The bands at 2920 and 2850 cm^{-1} respectively refer to asymmetric and symmetric stretching vibrations of C-H due to the alkylammonium cations, from the functionalization of the clay [46]. Furthermore, the band discerned at 1640 cm^{-1} is associated with bending N-H of ammonium groups, whilst the one at 1372 cm^{-1} is associated with the bending C-H [47]. The peaks observed at 1469 cm^{-1} (due to stretching C-H) [28]; 1044 cm^{-1} (due to stretching Si-O) [15]; between $915\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ (due to bending O-H bands) [45]; and between $628\text{--}466\text{ cm}^{-1}$ (owing to bending of Si-O-Al and Si-O-Si) [23] are characteristic of Spectrogel® type-C clay and were similarly found in previous works [26,28]. The spectrum of the contaminated organoclay is similar to that of the unmodified adsorbent, diverging in some peaks, especially in the range of $1266\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$, which signals the presence of BPA. The likeness of the spectra reflects the disappearance of most of the peaks ascribed to the BPA, which may indicate the occurrence of chemisorption as a principal mechanism [30].

Thermogravimetric (TG) analysis was performed to evaluate the thermal behaviour of fresh and contaminated clay and pure BPA. The organoclay displayed a first region of mass-loss from approximately $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ that can be attributed to superficial and interlamellar water evaporation [44]. Differential thermogravimetric (DTG) curves (Figure 1(c)) indicated two more regions of weight loss: one around $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ that is associated with dehydroxylation of aluminosilicates [24] and another around $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ that is accredited to the decomposition of the DMA surfactant and represented the greater weight-loss of the adsorbent [24,26]. Moreover, Figure 4.1(3c) shows that BPA is thermally stable up to $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, which corresponds to the compound's melting point [48]. Then, the BPA starts to rapidly degrade; the DTG curve indicates its main mass loss occurs in the range of $190\text{--}290\text{ }^{\circ}\text{C}$.

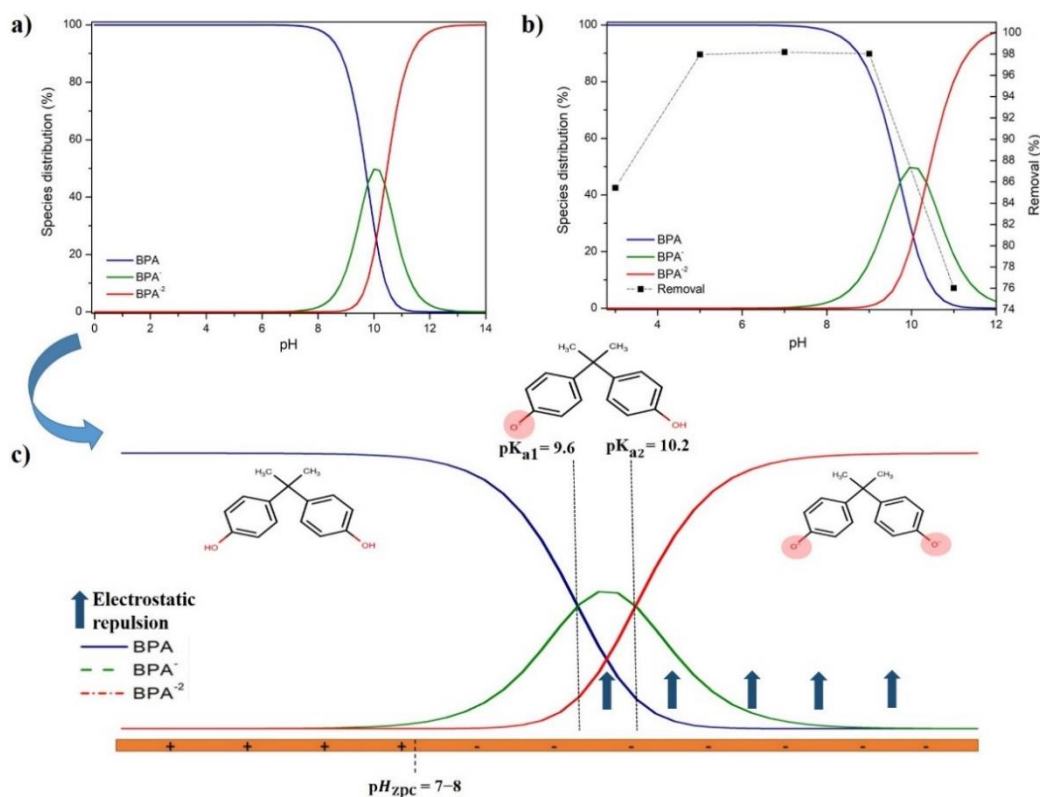
A significant weight loss was observed for both natural (38.2%) and contaminated clay (40.07%). The TG curves (Figure 4.1(c)) displayed similar patterns for both evaluated adsorbents, however, the latter exhibited a slightly greater mass loss probably due to the degradation of BPA. The important degradation percentage obtained in this analysis suggests that the thermal treatment might not be the optimal technique for the adsorbent regeneration.

In addition, the authors have previously carried out a series of analyses to characterize the surface of Spectrogel® type-C [50]. The results, which are already present in the literature, show that the organoclay has a heterogeneous solid surface with the presence of small granulates that can be attributed to the presence of the quaternary salt (DMA) used for the organophilization of the material. The N₂ physisorption analysis indicated that the Spectrogel® type-C has a small specific surface area (2.896 m².g⁻¹) and low values of micro and mesopores volumes (0.202 and 2.359 cm³.g⁻¹, respectively) [50]. This behaviour might be ascribed to the salt that can occupy active sites available for the intrusion of nitrogen [19]. Other works of our research group revealed that the N₂ adsorption/desorption isotherms suggest that the organoclay is a primarily nonporous/macroporous material [19,26,28,50]. Furthermore, de Farias et al. [50] and Stofela et al. [19] used the mercury porosimetry analysis to show that Spectrogel® type-C has indeed few pores, and the greater amount of pores occur at the diameter of 0.1 mm (macropores).

4.3.2 Influence of initial solution pH

The pH can have a huge influence on the adsorption performance, therefore it is essential in determining ideal conditions for the process. To assay the impact of initial solution pH on the uptake of BPA by Spectrogel® type-C, assays were performed varying the pH values from 3 to 11. As seen in Figure 4.2(b) the BPA removal (%) stays fairly constant, around 98%, between pH 5-8, hence there is low pH-dependency in this range. However, adsorption efficiency showed a significant decrease at pH values higher than 9. This result is in accordance with the one obtained by Alves et al. [49] who investigated the uptake of BPA by AC of waste coffee grounds. They observed lower adsorption at pH 2, a steady removal in the 4-8 pH range, followed by a significant decrease after pH 9. The BPA uptake is conditioned to the charge density of the organoclay and the charge of the BPA species on the media, factors that are affected by the pH of the solution.

Figure 4.2 a) Diagram of BPA ionization, b) Impact of solution pH on the adsorption of BPA onto Spectrogel® type-C; c) Schematic representation of the possible mechanism of adsorption.



In a previous study, Stofela et al. [19] determined the point of zero charge (pH_{pzc}) of the Spectrogel® type-C through potentiometric titration and indicated that the pH_{pzc} is in the range of 7 to 8. Therefore, at $\text{pH} < 7$ the surface of this organoclay is positively charged, whilst at $\text{pH} > 8$ the surface is negative. As shown in Figure 4.2(c), BPA has two close pK_{a} values that range between 9.6 and 10.2. Thus, in acidic to slightly alkaline media, the BPA molecule is in its neutral form. From $\text{pK}_{\text{a1}} = 9.6$, BPA starts losing H^{+} to the media, then around pK_{a2} there is a second deprotonation, generating the bi-phenolate anions; and at $\text{pH} 12$ BPA is almost completely deprotonated [50].

For $\text{pH} 5-8$, the main species in the solution is the BPA neutral form and its uptake remains fairly constant with the best percentage removal around the pH_{pzc} where the surface density charge is zero, which increases the attraction between the Spectrogel® type-C and the compound. Whereas, for pH values higher than 9.6, both the organoclay and BPA has negative charges intensifying the electrostatic repulsion and weakening the BPA removal, as can be observed in Figure 2(b) [15,53]. A small decrease in adsorption is also detected at $\text{pH} 3$, however, in this pH range, the uptake likely does not occur through electrostatic interactions,

since BPA is in its neutral form, but can be associated with other factors such as available specific surface area and the presence of oxygen functional groups [51].

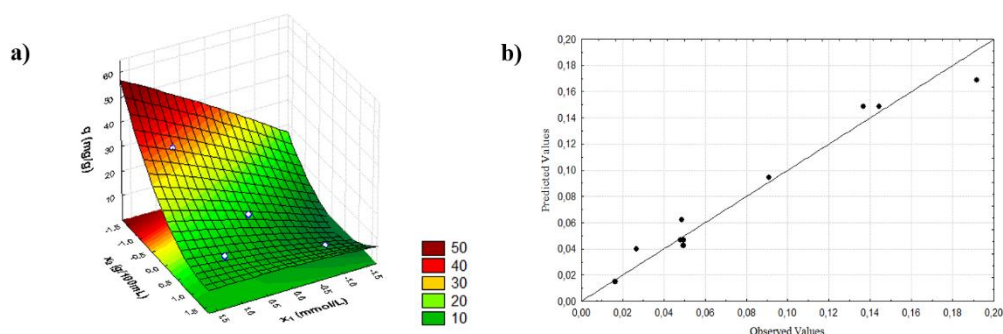
4.3.3 Experimental design

The experimental design matrix generated by the Statistica® 7 software is exhibited in Table 2 along with the responses of the amount of BPA adsorbed, q , (mmol.g^{-1} and mg.g^{-1}) and the removal percentage (%) for each of the 17 performed assays. The high percentage removal obtained with the different experiments shows that Spectrogel® has an affinity with BPA and therefore is a valuable adsorbent. The effect of the main variables and their interactions were evaluated with a 95% confidence level. From Figure 1S and Table 1S of the Supplementary material, it was identified that the term of linear solution concentration (x_1), linear and squared adsorbent dosage (x_2 , x_2^2) and the interaction between the solution and adsorbent dosage ($x_1.x_2$) had significant effects on the BPA adsorption within the determined confidence interval. For the development of the final response model, given in Eq. (22) in coded units, the insignificant terms were removed through the method of backward elimination.

$$y (\text{mmol.g}^{-1}) = 0.0466 + 0.0285x_1 - 0.0384x_2 + 0.0204x_2^2 - 0.0147x_1x_2 \quad (4.22)$$

The solution concentration exhibited a positive impact on the adsorption capacity, as its increase led to an increase of q . The higher gradient of concentration on richer solutions enables the migration of BPA from the bulk phase to the organoclay surface [23]. Moreover, the adsorbent dosage was the variable with the strongest impact on the adsorption capacity. It showed an antagonist effect, which indicates that lower doses of adsorbent result in higher predicted values of adsorption capacity. This behaviour might indicate that the excess of adsorbent generates vacant active sites that have not been properly occupied by the adsorbate, which weaken the adsorption performance [28]. From the response surfaces (Figure 3(a) and Figure 2S of the Supplementary file), it is possible to confirm that the highest removal capacity is obtained with lower adsorbent dosage and higher solution concentration. The average size of the particle (x_3) showed an insignificant effect for a 95% confidence level, reflecting that for this time interval the mean diameter is not detrimental to the maximum adsorption capacity. Therefore, the diameter of 855 μm was chosen for the following experiments since it was determined in a previous study by de Almeida Neto et al. [54] as an optimal value for batch and fixed-bed adsorption assays.

Figure 4.3 (a) Fitted surface of the interactive effect of solution concentration (x_1) and adsorbent dosage (x_2) in the adsorption capacity of BPA onto Spectrogel®; (b) Plot of predicted values versus observed values.



The fitting of the proposed regression model was numerically evaluated through the analysis of variance (ANOVA) (Table 2S).

The satisfactory adjusted- $R^2 = 95.18\%$ and the p-value under 0.05 are indicative of the statistical significance of the model. Furthermore, the plot of predicted values versus observed values (Figure 3(b)) exhibits randomly distributed residuals, with no distinctive pattern or important outliers, which corroborate the significance of the regression model. The validity was also confirmed through the calculation of Fisher's value, 80.013, which was a lot higher than the tabulated $F_{4,12} = 3.259$, indicating the model is significant for a 95% confidence level.

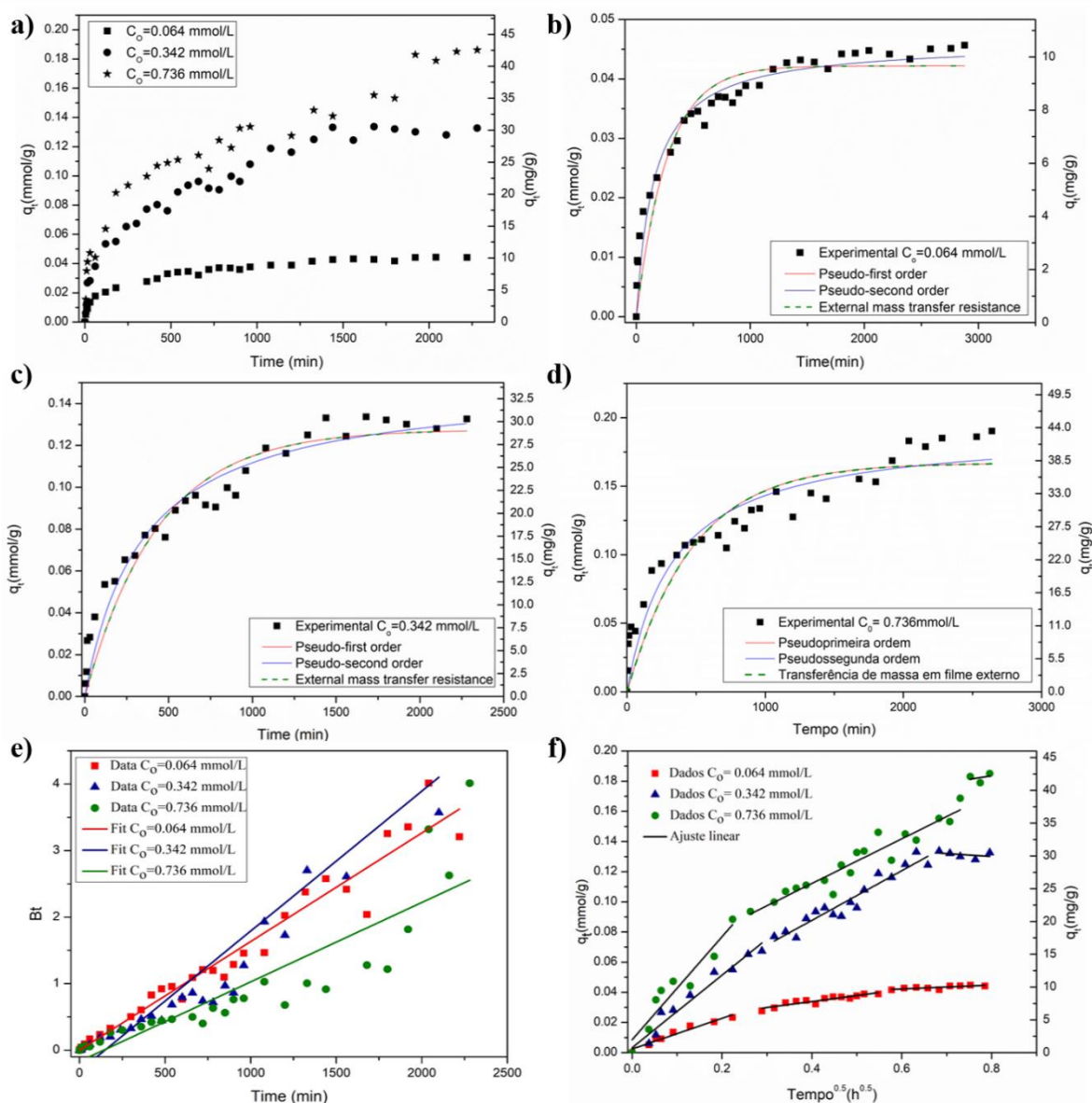
4.3.4 Adsorption kinetics

Figure 4.4(a) depicts the kinetic curves of BPA adsorption onto Spectrogel® for the three evaluated concentrations. Notably, the rise in initial concentration (C_0) causes an increase in adsorption capacity. This behaviour is expected since higher values of adsorbate concentration (C_0) lead to a stronger driving force for mass transfer, consequently to better employment of the adsorptive capacity [55]. It was observed a faster uptake of BPA by the organoclay during the first 60 min of agitation, which was followed by a slowly rising until the equilibrium concentration. At the lower concentration level, half of the total uptake happened within 180 min and the total BPA adsorption by the organoclay was 91.44%. Maximum adsorption capacities of 0.0456, 0.1327 and 0.1851 mmol.g⁻¹ (10.41, 30.294 and 42.256 mg.g⁻¹, respectively) were reached within 1200, 1440 and 1920 min for C_0 of 0.064, 0.342 and 0.736 mmol.L⁻¹, respectively.

Although the equilibrium adsorption times suggests a relatively slow kinetic, they are within the range found in other works. Studies present in the literature show that the equilibrium time varies substantially according to the nature of adsorbents and the type of treatment applied

to them. Kwon and Lee [56] used thermally and chemically treated graphene oxides for BPA adsorption and reported that equilibrium was reached in 5 and 300 min, respectively. Martín-Lara et al. [57] mentioned an equilibrium adsorption time of 48 h using a commercial activated carbon, whereas Heo et al. [58] stated that only 30 min were necessary for the uptake of BPA by a magnetic-biochar composite.

Figure 4.4 a) Adsorption kinetic curves in three different concentrations; Fitting of PFO, PSO and EMTR models to the experimental data at b) 0.064 mmol/L, c) 0.342 mmol/L and d) 0.736 mmol/L; e) Linear adjustment to surface diffusion model (Boyd et al. and Reichenberg) and f) Linear fit to intraparticle diffusion model.



The conventional kinetic models of PFO and PSO, along with the models of EMTR, Boyd and IP diffusion were employed to explain the data and describe the adsorption mechanism. Table 4.4 summarizes the parameters of the aforementioned models as well as the correlation coefficient (R^2) and the corrected Akaike criteria (AICc).

Table 4.4 Parameters of kinetic models fitted to the experimental data of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C at different initial concentrations (0.064, 0.342 and 0.736 mmol.L⁻¹).

Model	Parameter	Initial concentration (mmol.L ⁻¹)		
		0.064	0.342	0.736
Experimental	q _e (mmol.g ⁻¹)	0.045	0.130	0.187
	q _e (mg.g ⁻¹)	10.273	29.677	42.690
Pseudo-first order	q _e (mmol.g ⁻¹)	0.042	0.128	0.167
	q _e (mg.g ⁻¹)	9.588	29.221	38.124
	K ₁ (min ⁻¹)	0.004	0.002	0.002
	R ²	0.910	0.929	0.850
	AICc	-370.570	-273.400	-234.790
Pseudo-second order	q _e (mmol.g ⁻¹)	0.046	0.150	0.191
	q _e (mg.g ⁻¹)	10.501	34.244	43.603
	K ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0.142	0.019	0.016
	R ²	0.957	0.954	0.900
	AICc	-396.040	-286.720	-247.360
Intraparticle diffusion	I (mmol.g ⁻¹)	0.018	0.075	0.053
	I (mg.g ⁻¹)	4.109	17.122	12.099
	K _i	0.041	0.021	0.003
	R ²	0.926	0.900	0.905
	AICc	-185.260	-102.560	-183.020
Surface diffusion (Boyd et al. and Reichenberg)	D _{ef} (m ² .min ⁻¹)	1.42E-07	1.71E-06	1.19E-07
	R ²	0.932	0.923	0.786
External mass transfer resistance	K _{tm} (min ⁻¹)	0.003	0.001	0.001
	R ²	0.976	0.978	0.954

Initially, conventional phenomenological models of PFO and PSO were used to analyse the data predict the adsorption behaviour (Figure 4.4(b,c,d)). PFO model exhibited an inadequate fit to experimental data that can be noted in the higher difference between the predicted and experimental values of q_e and the lower correlation values (R²). Contrastingly, the PSO model better described the adsorption data in all evaluated initial concentrations, which suggests that the rate-controlling step of the BPA uptake may involve the chemisorption mechanism [59]. This tendency was also observed in other studies concerning the BPA adsorption onto commercial activated carbons [60,61], biochars [51,58,62] and graphene oxide [56].

To further assess the data and identify the major controlling mechanism, the models of surface diffusion, intraparticle diffusion and EMTR, which are based on the mass transfer resistance, were applied as well. Figure 4.4(f) shows that there is multilinearity in the plot of the IP model, indicating the existence of multiple rate-controlling mechanisms involved in the process. At first, there is instantaneous adsorption on the bulk phase; the second region refers

to the pore diffusion step and the third one, with the slightest slope, denotes the equilibrium stage when the IP diffusion decreases [63]. The second linear region (II) shows the occurrence of an intraparticle diffusion step, however, the unsatisfactory fitting of the model on this region reflects that the IP diffusion does not represent the main rate-limiting phase of the overall process. This result complies with that obtained with the surface diffusion model proposed by Boyd et al. [33] and Reichenberg [34]. Figure 4.4(e) depicts the plot of Bt versus t and it is possible to note that the curves are not linear and does not cross the origin, corroborating that IP diffusion is not the predominant controlling mechanism and suggesting the presence of EMTR [33].

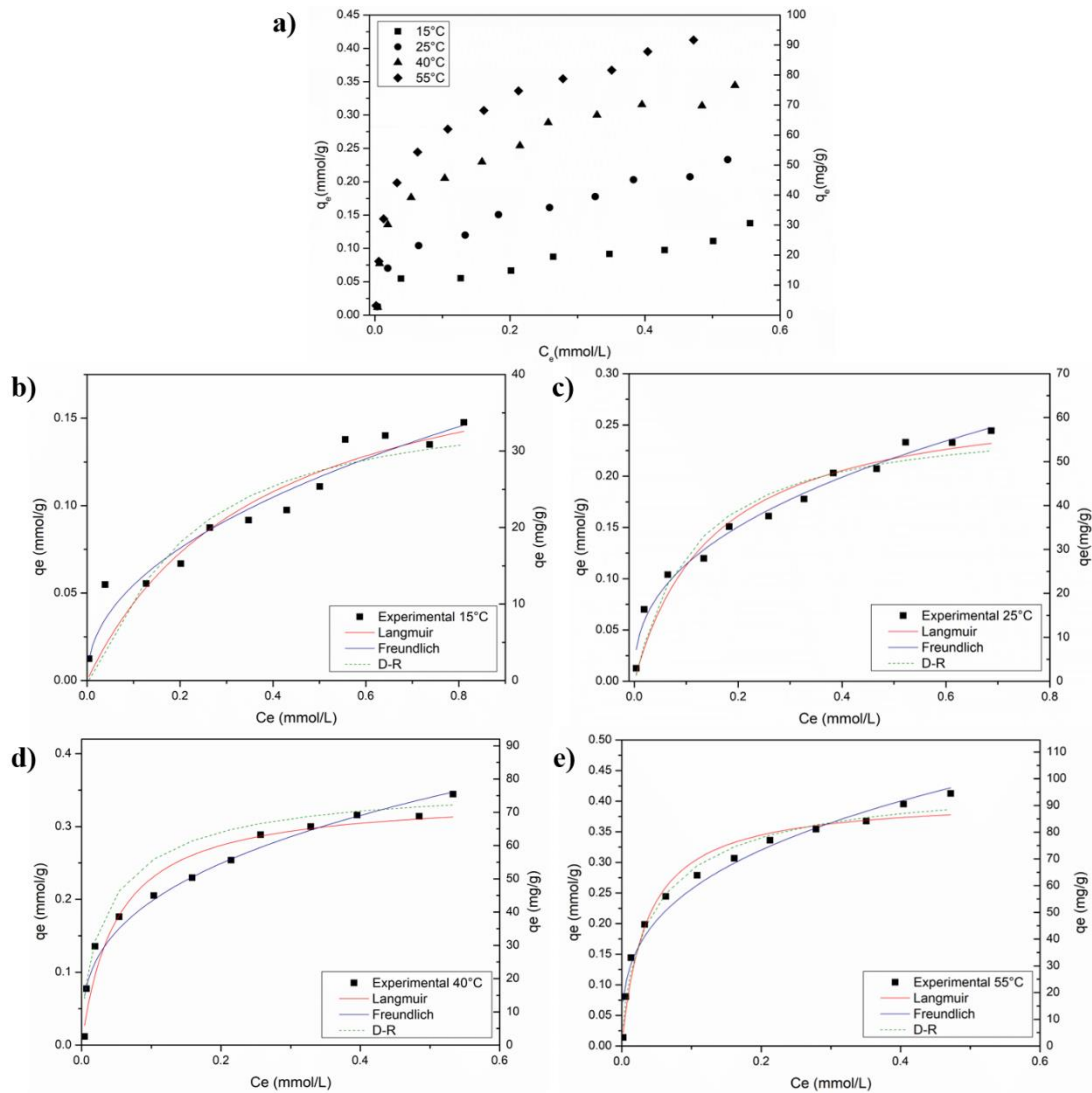
The decrease in the magnitude of the external film diffusion rate (K_m) with the rise of initial BPA concentration and the best fitting of the EMTR model for all three levels, corroborates that the BPA adsorption onto the organoclay was majorly limited by the diffusion on the external film. A similar result was achieved by Maia et al. [28] who also employed the Spectrogel® type-C for the uptake of diclofenac sodium and observed that owing to the lower porosity of this organoclay the EMTR was the overall rate-controlling step.

4.3.5 Adsorption isotherms

Figure 4.5(a) displays the equilibrium isotherms of the BPA adsorption onto Spectrogel® type-C at temperatures of 15, 25, 40 and 55 °C. Concerning the categorization proposed by McCabe, Smith and Harriott [64], all the obtained isotherms can be classified as favourable, which indicates the high adsorption capacity of the organoclay even in low-concentrated solutions.

It is possible to note that the adsorption capacity was favoured by higher temperatures, reflecting a process of endothermic nature that occurs through chemisorption or a combination of physisorption and chemisorption [29]. This behaviour is in agreement with the one obtained by Balci and Erkurt [65] who studied the uptake of BPA by a Eucalyptus bark/magnetite composite and reported the endothermic characteristic of the process. Furthermore, this trend was also noted by Maia et al. [28] and Stofela et al. [19] who used the Spectrogel® type-C organoclay to adsorb diclofenac sodium and toluene, respectively.

Figure 4.5 a) Equilibrium isotherms of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C; Adsorption isotherms models for BPA adsorption onto Spectrogel® type-C at temperatures of b) 15°C, c) 25°C, d) 40°C and e) 55°C.



The isotherms models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) were applied to elucidate the experimental data. Table 4.5 exhibits the isotherms parameters of each model, as well as the R^2 and the AICc.

Table 4.5 Parameters of equilibrium models applied to the experimental data of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C at different temperatures (15, 25, 40 and 55°C).

Model	Parameter	Temperature (°C)			
		15	25	40	55
Experimental	$q_{\max}$ (mmol.g ⁻¹)	0.148	0.244	0.373	0.413
	$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	33.718	55.771	85.038	94.170
Langmuir	$q_{\max}$ (mmol.g ⁻¹)	0.207	0.283	0.342	0.406
	$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	47.256	64.606	78.075	92.686
	K_L	2.725	6.622	20.150	27.880
	R^2	0.886	0.942	0.941	0.968
	AICc	-93.305	-88.447	-69.799	-81.706
Freundlich	K_F (mmol.g ⁻¹)(L.mmol ⁻¹) ^{1/n}	0.161	0.287	0.430	0.537
	n	2.128	2.488	2.959	3.113
	R^2	0.940	0.982	0.955	0.965
	AICc	-101.117	-102.666	-73.442	-80.660
Dubinin-Radushkevich	X_m (mmol.g ⁻¹)	0.154	0.248	0.344	0.180
	K_{DR} (mol ² .J ⁻²)	3.64E-08	2.00E-08	1.10E-08	8.84E-09
	E (kJ.mol ⁻¹)	3.710	5.010	6.730	7.520
	R^2	0.837	0.932	0.958	0.984
	AICc	-89.034	-86.636	-72.214	-90.040

The isotherms displayed in Figure 4.5 do not indicate a saturation trend since higher amounts of q_e was observed with the increase of C_e , which reflects that the adsorption is not restricted to a single layer [29]. This can be confirmed by the good fitting of the Freundlich model that is indicative of multilayer adsorption in a heterogeneous surface. Freundlich model well explained the data of BPA adsorption onto the organophilic clay at temperatures of 15 and 25°. The values of the parameter n oscillated between $2 < n < 10$ reinforcing the favourability of the adsorption and indicating the presence of a physical process [66]. Although the kinetics indicates the presence of chemisorption and the equilibrium study indicates the occurrence of physisorption, there is no contradiction in the results since there are no restrictions for the occurrence of both chemical and physical sorption simultaneously.

Even though the Freundlich model also suitably explained the equilibrium data obtained at 30 and 55°C, the Dubinin-Radushkevich (D-R) model had a slightly better correlation value. As well as the Freundlich, the D-R model implies that the adsorption is not limited to one layer and happens on an energetically heterogeneous surface [39]. The magnitude of the parameter E was used to assess the nature of the process; the calculated values ranged under 8 kJ.mol⁻¹ suggesting the occurrence of a physical mechanism of sorption. However, the rising in the E values and the adsorption capacities with the increase of temperature, indicates that

chemisorption may be involved as well. This result is not uncommon since usually there is a predominance of physisorption at lower temperatures, whilst the chemisorption usually occurs at higher ones [29].

The equilibrium analysis reflects the feasibility of the adsorption of BPA by the Spectrogel® and the values of the Langmuir parameter $q_{\max}$ indicates that the maximum adsorption capacity of this organoclay is valid when compared to those of other adsorbents. Table 4.6 summarizes the $q_{\max}$ of different materials; it is discernable that the adsorption capacity varies substantially according to the nature of the adsorbent. Spectrogel® exhibited better performance than other unconventional adsorbents such as durian peel and palygorskite-montmorillonite and carbon-based xerogel. Even though this organoclay showed lower $q_{\max}$ than some activated carbons, its availability and low cost can justify its use.

Table 4.6 Comparison of Langmuir maximum adsorption capacity ($q_{\max}$) of BPA applying distinctive adsorbents found in the literature.

Adsorbent	$q_{\max}$ (mg/g)	Reference
Spectrogel® type-C	55.77 (25°C) ^a	This study
Spectrogel® type-C	94.17 (50°C) ^a	This study
Carbon xerogel	78 (25°C)	[62]
Lignin-based activated carbon	220 (25°)	[62]
Commercial activated carbon	92 (25°C)	[51]
Waste coffee ground activated carbon	123.22	[45]
Bamboo biochar	185.2 (25°C)	[52]
Thermally reduced graphene oxide	96.2 (25°C)	[50]
Chemically reduced graphene oxide	81.3 (25°C)	[50]
Palygorskite-Montmorillonite	0.108 (60°C)	[20]
Durian peel	34.01 (25°C)	[63]

^a The maximum adsorption capacity found in this study was converted from mmol/g to mg/g.

4.3.6 Adsorption thermodynamics

The thermodynamic study was performed to examine the properties of BPA adsorption onto Spectrogel®. The thermodynamic parameters summarized in Table 7 were estimated based on the linear regression of $\ln K_c$ vs $1/T$ (see Fig.3S of Supplementary material). The negative ΔG values for all evaluated temperatures reflect a thermodynamically viable and spontaneous process. Also, the decreasing ΔG values with the increase of temperature denotes that the adsorption is favoured by higher temperatures. This is confirmed by the observed ΔH positive value, which ratifies the endothermic behaviour of the adsorption [69,70]. The high ΔH change generally indicates that the process comprises chemisorption, although is not possible to assume it as the sole process. [70]. As for the entropy, the positive ΔS value reflects

an affinity of BPA towards the adsorbent and may also indicate changes in the adsorbent's structure and a rise in randomness in the solid/liquid interface throughout the process [71,72].

Table 4.7 Thermodynamic parameters of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C determined in different temperatures (15, 25, 40 and 55°C).

Parameters	Temperatures			
	15°C	25°C	40°C	55°C
$K_C (\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$	4.348	28.638	146.287	252.093
$\Delta G (\text{kJ.mol}^{-1})$	-4.516	-7.429	-11.797	-16.165
$\Delta H (\text{kJ.mol}^{-1})$	79.399			
$\Delta S (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	291.223			

Furthermore, the isosteric heat of adsorption (ΔH_{st}) was also estimated from the analysis of the equilibrium isotherms at different temperatures. This thermodynamic parameter reflects the interaction strength between the adsorbent and the adsorbate [73] and provides valuable information concerning the energy heterogeneity of the surface as well [74]. The ΔH_{st} was determined from the slope of the plot of $\ln C_e$ versus $1/T$ (K^{-1}), at various fixed quantities of adsorbed BPA at equilibrium (q_e).

Figure 4.6 Adsorption isosteres for determining the isosteric heat of BPA adsorption onto Spectrogel® clay determined for the fixed values of adsorption capacities (q_e) 2.739; 6.850; 15.980 and 29.678 mg.g^{-1} .

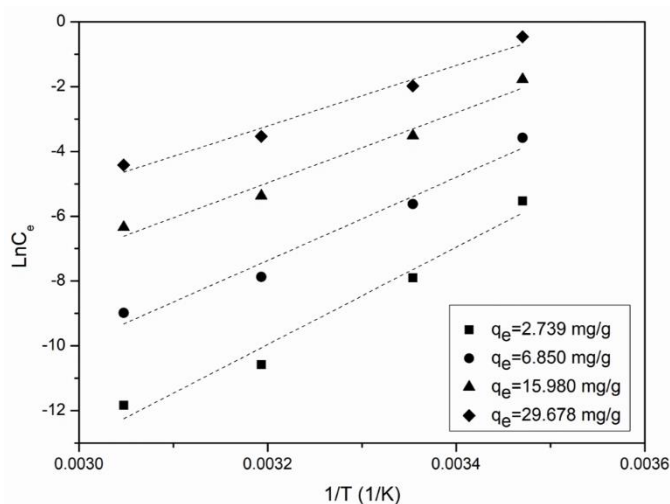


Figure 4.6 depicts that the isosteres have different slopes for each q_e , thus the isosteric heat of adsorption also assumes distinctive values, which can be seen in Table 3S of the Supplementary material. The variation of ΔH_{st} values with surface loading indicates that the surface of Spectrogel® Type-C clay is energetically heterogeneous [75], ratifying the good adjustments of Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms models. Generally, at lower q_e the adsorbent and the adsorbate interaction is stronger; consequently, the ΔH_{st} is higher. As

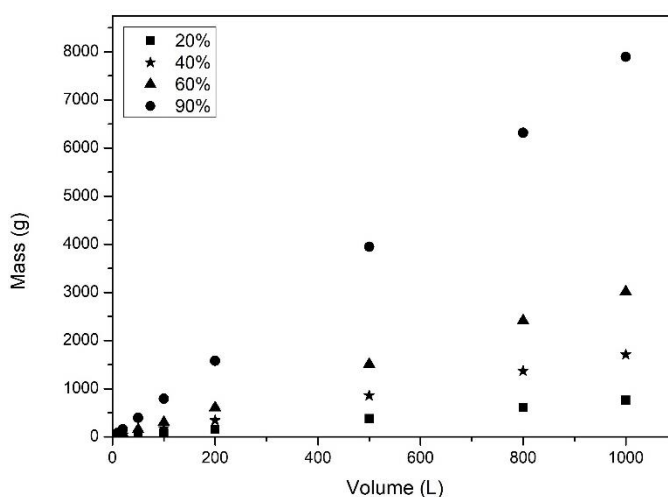
the adsorbed amounts increases there is a reduction in the heat of adsorption due to the formation of adsorbate/adsorbate interactions [41]. The BPA uptake onto the organoclay follows this trend as the ΔH_{st} steadily decreased from 124.85 kJ.mol⁻¹ at 2.739 mg.g⁻¹ to 77.61 kJ.mol⁻¹ at 29.678 mg.g⁻¹.

The extent of isosteric heat of adsorption is also indicative of whether a process is physical or chemical in nature. For chemisorption, ΔH_{st} ranges from 80 to 400 kJ.mol⁻¹ and for physisorption ΔH_{st} is lower than 80 kJ.mol⁻¹ [76]. At smaller amounts of surface loading, chemisorption is predominant in the process. However, at $q_e = 29.678$ mg.g⁻¹ there is the occurrence of physisorption, indicating that the BPA uptake by organoclay comprises a combination of physical and chemical sorption, which corroborates the findings of the kinetic and equilibrium studies.

4.3.7 Simplified batch design

Figure 4.7 displays the predicted amounts of organoclay required to treat different volumes of 1 mmol/L BPA solution (ranging from 1 to 1000 L), with removal percentages of 20, 40, 60 and 90%. The design, given by Eq. (4.17) and schematically depicted in Figure 4.4S of the Supplementary material, represents a single batch system and can be extended to include other removal percentages and volumes.

Figure 4.7 Prediction of the amount of adsorbent mass (g) required to remove 20, 40, 60 and 90% of BPA from different volumes of solution.



From the plots of Figure 4.7, it is apparent that the necessary mass of adsorbent drastically increases with greater removal levels, especially at higher volumes. For example, a 90% removal of BPA from 200 L of solution would demand about 1.5 kg of organoclay. Even though the amount of required adsorbent is somewhat elevated, the availability and the low cost

of this unconventional material might make the process economically feasible. The price of commercial activated carbon usually oscillates between \$700-\$5000 per ton [65], whilst the price of commercial clay is approximately 20 times cheaper [29].

4.3.8 Desorption assays

Adsorption is associated with the generation of loads of adsorbate-contaminated waste. Thus, to ensure lower environmental impact and better cost-effectiveness of the process it is important for the adsorbent material to have efficient desorption and regeneration capacities. For this study, ultrapure water, ethanol (10% v/v), methanol (10% v/v), NaOH (0.1 mmol.L⁻¹), NaCl (0.1 mmol.L⁻¹), CaCl₂ (0.1 mmol.L⁻¹) were assessed as eluents for the desorption of BPA and their efficiencies are displayed in Figure 4.8. The NaOH solution was the eluent with a higher desorption capacity, with 77.8%. This result might be associated with the NaOH neutralizing effect on the adsorbent surface that causes the breaking of electrostatic interactions between the organoclay and the BPA [77]. A comparable result was achieved by Tursi et al. [42], who effectively used NaOH to leach out BPA from cellulose fibres.

Figure 4.8 Desorption efficiency of BPA from Spectrogel® type-C of different eluent solutions: ultrapure water, sodium hydroxide, ethanol, methanol, sodium chloride and calcium chloride.

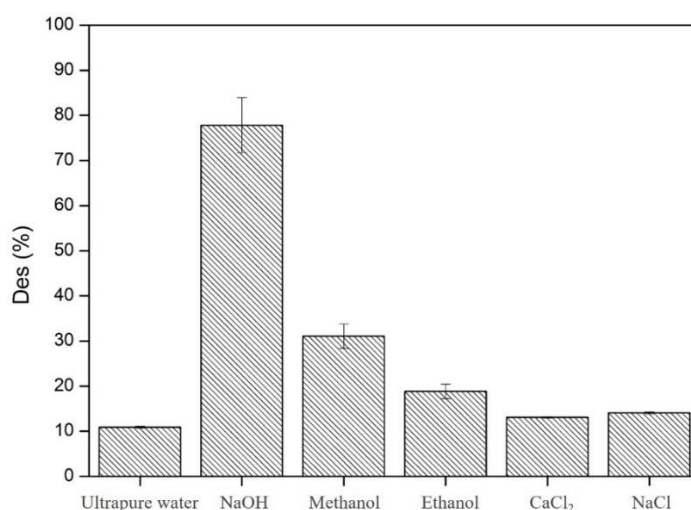


Table 4.8 displays the data concerning the risk and toxicity of the assessed eluents according to the Australian Inventory Multi-tiered Assessment and Prioritization (IMAP). This framework evaluates the risk that chemicals of concern pose to human health and the environment. Concerning human health risk, the IMAP is divided into three categories: Tier I that shows chemicals that requires little regulatory control; Tier II that encompasses chemicals that may be hazardous, identify if there are enough regulation and designate the need for further

assessment; and Tier III that comprises the advanced examination of any concern raised at Tier II [78,79]. Whereas the environmental Tier I classification reflects chemicals that do not pose unreasonable risks because of their industrial use.

Table 4.8 Risk-categorization and toxicity of ultrapure water, sodium hydroxide, ethanol, methanol, sodium chloride and calcium chloride based on the Australian Inventory Multi-tiered Assessment and Prioritization (IMAP) data.

Eluent	IMAP Human health classification	IMAP environmental classification
Ultrapure water	-	-
Sodium hydroxide	HH Tier II	E Tier I
Methanol	HH Tier II	E Tier I
Ethanol	HH Tier II	E Tier I
Calcium chloride	HH Tier II	E Tier I
Sodium chloride	HH Tier I	E Tier I

The predominant hazard of NaOH to human health is the acute corrosion and irritation of eyes, body tissues and respiratory system, however, the exposure via the environment is minor. Whereas, the threat of NaOH to the environment is attributed to the hydroxide ion that, in high concentrations, can be toxic to aquatic ecosystems due to shifts in pH. However, at lower levels, this substance is usually not persistent since it can be neutralized by natural environmental acidity which mitigates its effects [80]. Even though sodium hydroxide exhibited promising behaviour as an eluent solution for the desorption of BPA from the organoclay, other environmentally friendly solvents, as well as other regeneration methods, should be tested. Furthermore, to investigate the potential reusability and stability of Spectrogel® and, consequently, its feasibility in industrial applications, multiple-cycle adsorption assays on a fixed-bed column should be carried out. Ideally, the organoclay must have the ability to be recycled numerous times with minimum damage to the adsorption capacity [26].

4.3.9 Mechanisms of BPA uptake by Spectrogel® type-C

From the results discussed throughout this study, it can be deduced that several mechanisms may be involved in the BPA uptake by the Spectrogel® type-C. As this organoclay presents a small specific surface area, low porosity and low volume of micro and mesopores [19,28,50], its textural properties are likely not fundamental for the observed promising adsorption capacity [26]. Thus, surface chemistry has a major influence on the adsorption process.

As highlighted in section 3.2, the pH_{pzc} of the Spectrogel® type-C is in the range from 7 to 8, therefore, in pH values greater than the BPA pK_a values, both the adsorbent and adsorbate are negatively charged and a significant decrease in the adsorption is observed (Fig. 2b). This behaviour is indicative that electrostatic forces are involved in the BPA uptake [19]. Hydrophobic interactions seem to be an essential mechanism for the BPA uptake as well. The organophilized clay surface provides an organic hydrophobic phase that acts as a partition phase, which represents an important driving force for the adsorption of BPA through van der Waals interactions [52,81,82]. The conservation of the basal interlayer (Fig. 1a) and the favourable isotherms (downward shape) suggest that the partition is not the dominant process [26]. The formation of hydrogen bonds between the phenol groups of BPA and the oxygen of different functional groups of organoclay, such as the Si-O group, is also a possible interaction [83]. Thus, the adsorption onto the Spectrogel® type-C BPA is likely to happen through a combination of mechanisms and, as suggested by the kinetic, equilibrium and thermodynamic data, it involves both chemisorption and physisorption.

4.4 Conclusion

This work demonstrated the promising use of Spectrogel® type-C for the uptake of BPA from aqueous media. At the lower concentration level, the organophilic clay was able to remove 91.44% of the contaminant. The characterization analysis performed highlighted that the clay did not undergo major structural changes after the process. From the CCDR statistical analysis, 0.064 g of adsorbent mass dosage and 0.855 μm of particular diameter were chosen as optimal conditions. In addition, the neutral pH was adopted since it did not show a significant impact on the adsorption performance between the values of 5-8. Adsorption kinetics showed that the process is controlled by more than one mechanism, but the resistance to diffusion on the external film was the overall rate-limiting step. The equilibrium analysis indicated the Freundlich model better described the isotherm data obtained at 15 and 25°C, whereas Dubinin-Radushkevich was the best fit for those obtained at 40 and 55 °C. The maximum adsorptive capacity obtained was of 0.4 mmol.g^{-1} (91.316 mg.g^{-1}) of clay. Furthermore, the thermodynamic study reflected a spontaneous endothermic process and confirmed that the adsorbent surface comprises energetically heterogeneous active sites. The simplified batch design study indicated that a great amount of adsorbent is necessary to treat high volumes of effluents, however, the affordability of the clay suggests the viability of the process. It was stated that sodium hydroxide was a potential eluent solution for the regeneration of the clay (77.8% removal), though, further

investigations on continuous fixed-bed adsorption are crucial to attest the reusability and cost-effectiveness of the application of Spectrogel® type-C.

Acknowledgments

The authors thank the Research Supporting Foundation of the State of São Paulo (FAPESP, grants n°. 2017/18236-1 and 2019/11353-8), the Brazilian National Research Council (CNPq, grants n°. 406193/2018-5 and 308046/2019-6), and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES, Financial code – 001) for supporting financially the project and the SpectroChem Company for donating the clay.

APPENDIX 4.A Supplementary Material

Figure 4.1S Pareto chart of effects.

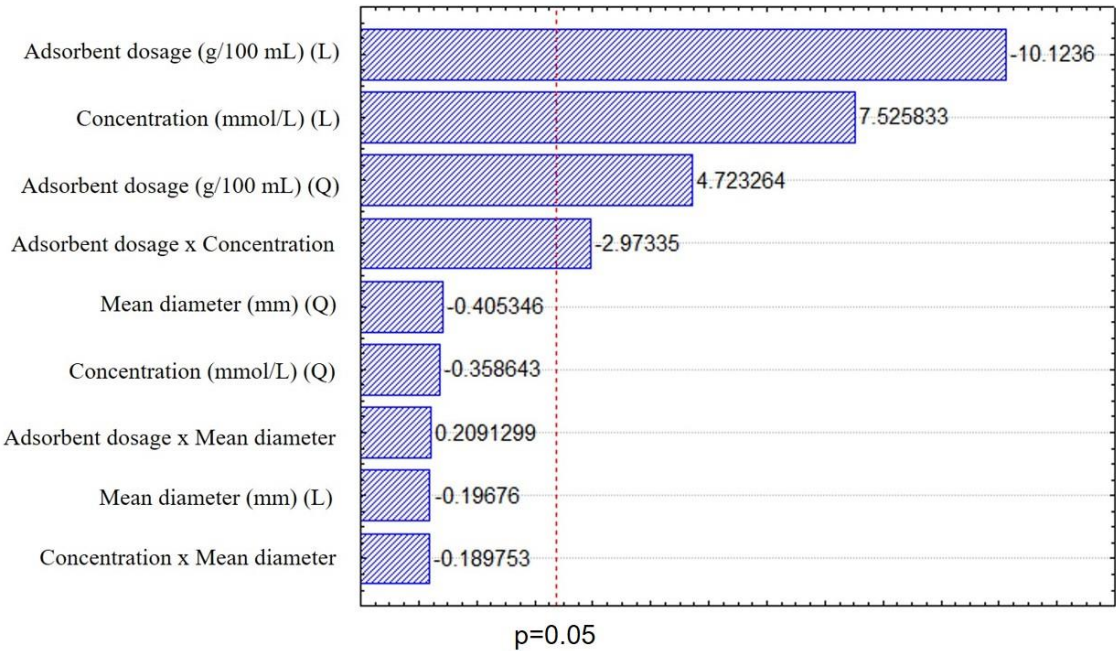


Figure 4.2S Fitted surfaces responses a) Adsorbent dosage versus concentration; b) Mean diameter versus concentration and c) Mean diameter versus adsorbent dosage.

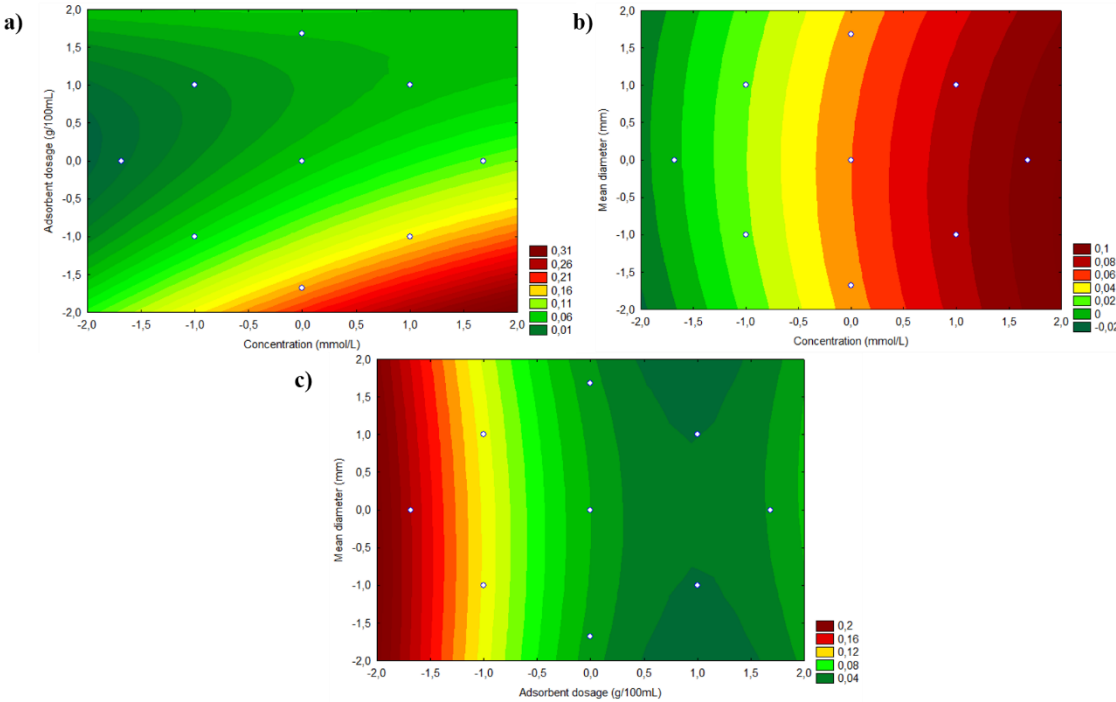


Figure 4.3S Equilibrium constant at different temperatures.

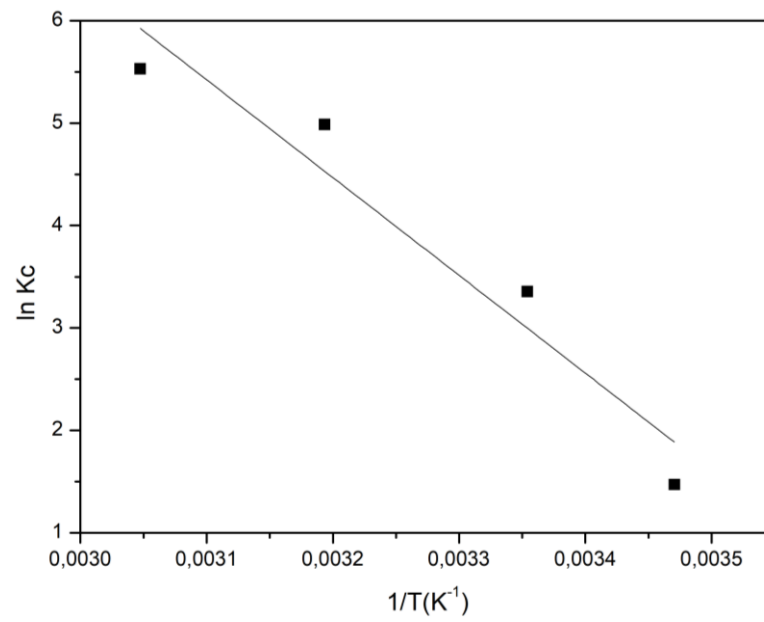


Figure 4.4S Simplified schematic representation of a batch adsorption.

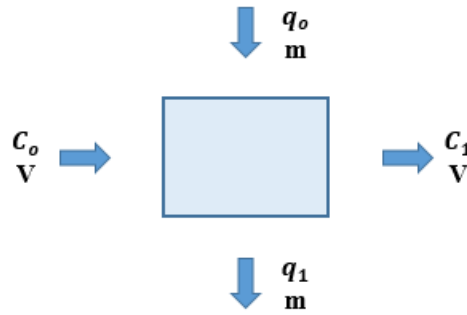


Table 4.1S Effect of the factors adsorbent dosage (x_1), concentration (x_2) and mean diameter (x_3) on the adsorption capacity (mmol/g).

Effect	Regression coefficient	Standard error	t-value (7)	p-value	Significance
<i>Mean</i>	0.0500	0.0081	6.1437	0.0005	Yes
x_1	0.0285	0.0038	7.4643	0.0001	Yes
$x_1 \cdot x_1$	-0.0015	0.0042	-0.3650	0.7259	No
x_2	-0.0386	0.0038	-10.0926	0.00002	Yes
$x_2 \cdot x_2$	0.0198	0.0042	4.7116	0.0022	Yes
x_3	-0.0008	0.0038	-0.2124	0.8378	No
$x_3 \cdot x_3$	-0.0017	0.0042	-0.4010	0.7004	No
$x_1 \cdot x_2$	-0.0147	0.0050	-2.9490	0.0214	Yes
$x_1 \cdot x_3$	-0.0009	0.0050	-0.1882	0.8561	No
$x_2 \cdot x_3$	0.0011	0.0050	0.2239	0.8292	No

Table 4.2S Analysis of variance (ANOVA) for the statistic model of adsorption capacity.

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F-value	p-value
Model	0.038406	4	0.0096015	80.013	0.0025
Residual	0.001442	12	0.000120		
Total	0.039848	16			

Table 4.3S Isosteric heat of adsorption for different adsorption capacities.

q_e (mmol/g)	ΔH_{st} (kJ/mol)	R^2
0.012	124.8513	0.973
0.03	106.6779	0.974
0.07	89.8826	0.976
0.13	77.6078	0.977

References

- [1] K. Kümmerer, Emerging Contaminants, in: *Treatise Water Sci.*, Elsevier, 2011: pp. 69–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00052-X>.
- [2] P.E. Rosenfeld, L.G.H. Feng, Emerging Contaminants, in: *Risks Hazard. Wastes*, Elsevier, 2011: pp. 215–222. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-7842-7.00016-7>.
- [3] B.S. Rubin, Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2011.05.002>.
- [4] S. Flint, T. Markle, S. Thompson, E. Wallace, Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective, *J. Environ. Manage.* 104 (2012) 19–34. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.021>.
- [5] C. Erler, J. Novak, Bisphenol a exposure: Human risk and health policy, *J. Pediatr. Nurs.* 25 (2010) 400–407. <https://doi.org/10.1016/j.pedn.2009.05.006>.
- [6] S. Miyagawa, T. Sato, T. Iguchi, Bisphenol A, in: *Handb. Horm.*, Elsevier, 2016: pp. 577–578. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801028-0.00241-5>.
- [7] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process, in: Springer, Dordrecht, 2012: pp. 15–37. https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2.
- [8] J.R. De Andrade, M.F. Oliveira, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 3103–3127. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137>.
- [9] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.
- [10] W.T. Vieira, M.B. de Farias, M.P. Spaolonzi, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 1113–1143. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>.
- [11] W.T. Vieira, M.B. De Farias, M.P. Spaolonzi, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Endocrine-disrupting compounds: Occurrence, detection methods, effects and promising treatment pathways - A critical review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104558. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104558>.
- [12] R. Antonelli, G.R.P. Malpass, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed-Bed Adsorption of Ciprofloxacin onto Bentonite Clay: Characterization, Mathematical Modeling, and DFT-Based Calculations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 4030–4040. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05700>.
- [13] R. Antonelli, G.R.P. Malpass, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>.
- [14] J.R. de Andrade, M.F. Oliveira, R.L.S. Canevesi, R. Landers, M.G.C. da Silva, M.G.A.

- Vieira, Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors, *J. Mol. Liq.* 312 (2020) 113427. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113427>.
- [15] A. Maged, S. Kharbish, I.S. Ismael, A. Bhatnagar, Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 32980–32997. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09267-1>.
- [16] A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study, *Surfaces and Interfaces.* 18 (2020) 100422. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100422>.
- [17] K. Sun, J. Jin, B. Gao, Z. Zhang, Z. Wang, Z. Pan, D. Xu, Y. Zhao, Sorption of 17 α -ethinyl estradiol, bisphenol A and phenanthrene to different size fractions of soil and sediment, *Chemosphere.* 88 (2012) 577–583. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.034>.
- [18] S.K.F. Stofela, A.F. de Almeida Neto, M.L. Gimenes, M.G.A. Vieira, Adsorption of toluene into commercial organoclay in liquid phase: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Can. J. Chem. Eng.* 93 (2015) 998–1008. <https://doi.org/10.1002/cjce.22174>.
- [19] T.M. Berhane, J. Levy, M.P.S. Krekeler, N.D. Danielson, Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.023>.
- [20] M. Chauhan, V.K. Saini, · Surindra Suthar, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay, *J. Porous Mater.* 27 (2020) 383–393. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>.
- [21] F.M. de Souza, O.A.A. dos Santos, M.G.A. Vieira, Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 18329–18342. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05196-w>.
- [22] F. Manzotti De Souza, A.M. Lazarin, M. Gurgel, A. Vieira, O. Aparecida, A. Dos Santos, Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study on atrazine adsorption in organophilic clay, (2018). <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22767>.
- [23] G.S. Maia, J.R. de Andrade, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Powder Technol.* 345 (2019) 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.097>.
- [24] L.F. Lima, G.C. Silva, M.G.A. Vieira, Fluid-dynamic Study of Benzene Adsorption from Liquid Phase by Commercial Organoclay, in: S. Pierucci, J.J. Klemeš, L. Piazza, S. Bakalis (Eds.), *Chem. Eng. Trans.*, 2017. www.aidic.it/cet (accessed March 25, 2021).
- [25] J.R. De Andrade, M.G.C. Da Silva, M.L. Gimenes, M.G.A. Vieira, Performance of organoclay in adsorptive uptake of antihypertensive losartan potassium: A comparative batch study using micro-grain activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020)

103562. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103562>.
- [26] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water, *Chemosphere*. 107 (2014) 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.050>.
- [27] M.F. Oliveira, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite, *Appl. Clay Sci.* 168 (2019) 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.011>.
- [28] M.F. Oliveira, V.M. De Souza, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed-Bed Adsorption of Caffeine onto Thermally Modified Verde-lodo Bentonite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 17480–17487. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03734>.
- [29] K.S. Lagergren, About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*. 24 (1898) 1–39.
- [30] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, 1998.
- [31] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2836–2848. <https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.
- [32] D. Reichenberg, Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 589–597. <https://doi.org/10.1021/ja01099a022>.
- [33] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963).
- [34] P.R. Puranik, J.M. Modak, K.M. Paknikar, Comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass, *Hydrometallurgy*. 52 (1999) 189–197. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00017-1).
- [35] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [36] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, *J. Chem. Educ.* (1926) 1454–1455. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (accessed May 2, 2020).
- [37] M. Dubinin, L. Radushkevich, The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Acad. Sci. Phys. Chem.* 55 (1947) 327–331.
- [38] J.M. Salman, F.H. Hussein, Batch Adsorber Design for Different Solution Volume/Adsorbate Mass Ratios of Bentazon, Carbofuran And 2,4-D Adsorption on To Date Seeds Activated Carbon, *J. Env. Anal Chem.* 2 (2014) 120. <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000120>.
- [39] N.T. das G. Santos, L.F. Moraes, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Recovery of gold through adsorption onto sericin and alginate particles chemically crosslinked by proanthocyanidins, *J. Clean. Prod.* 253 (2020) 119925. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119925>.
- [40] A. Tursi, E. Chatzisyneon, F. Chidichimo, A. Beneduci, G. Chidichimo, Removal of

- Endocrine Disrupting Chemicals from Water: Adsorption of Bisphenol-A by Biobased Hydrophobic Functionalized Cellulose, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 15 (2018) 2419. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112419>.
- [41] P. de S. Santos, *Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras*, Edgard Blücher, 1975.
- [42] D.D.C.A. Speridião, O.A. Andreo, D. Santos, ; A F Almeida Neto, ; M G A Vieira, Caracterização de argila organofílica do tipo spectrogel aplicada na remoção de compostos derivados de petróleo, 2013.
- [43] F.G. Alabarse, R.V. Conceição, N.M. Balzaretti, F. Schenato, A.M. Xavier, In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.017>.
- [44] L.P.C. Romão, J.R. Lead, J.C. Rocha, L.C. De Oliveira, A.H. Rosa, A.G.R. Mendonça, A.D.S. Ribeiro, Structure and properties of Brazilian peat: Analysis by spectroscopy and microscopy, *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (2007) 714–720. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000400008>.
- [45] J.R. de Andrade, M.F. Oliveira, R.L.S. Canevesi, R. Landers, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors, *J. Mol. Liq.* (2020) 113427. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113427>.
- [46] C. Bertagnolli, A.L. Pereira De Araujo, S.J. Kleinübing, M.G. Carlos Da Silva, Evaluation of brazilian organoclay synthesized in the laboratory and commercial, in: *Chem. Eng. Trans., Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC*, 2011: pp. 1537–1542. <https://doi.org/10.3303/CET1124257>.
- [47] Hazardous Substances Data Bank (HSDB) - PubChem Data Source, (n.d.). [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/Hazardous Substances Data Bank \(HSDB\)](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/Hazardous%20Substances%20Data%20Bank%20(HSDB)) (accessed May 17, 2021).
- [48] M.B. de Farias, M.P. Spaolonzi, M.G.C. Silva, M.G.A. Vieira, Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106103. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106103>.
- [49] A.C.F. Alves, R.V.P. Antero, S.B. de Oliveira, S.A. Ojala, P.S. Scalize, Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 24850–24862. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05717-7>.
- [50] A.F. De Almeida Neto, M.G.A. Vieira, M.G.C. Da Silva, Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay, *Brazilian J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1047–1056. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140314s00001976>.
- [51] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (2000) 735–742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- [52] J. Kwon, B. Lee, Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by

- physical and chemical reduction methods, *Chem. Eng. Res. Des.* 104 (2015) 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.09.007>.
- [53] M.A. Martín-Lara, M. Calero, A. Ronda, I. Iáñez-Rodríguez, C. Escudero, Adsorptive Behavior of an Activated Carbon for Bisphenol A Removal in Single and Binary (Bisphenol A—Heavy Metal) Solutions, *Water*. 12 (2020) 2150. <https://doi.org/10.3390/w12082150>.
- [54] J. Heo, Y. Yoon, G. Lee, Y. Kim, J. Han, C.M. Park, Enhanced adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole by a novel magnetic CuZnFe₂O₄–biochar composite, *Bioresour. Technol.* 281 (2019) 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.091>.
- [55] D. Robati, Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube, *J. Nanostructure Chem.* 3 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55>.
- [56] G. Liu, J. Ma, X. Li, Q. Qin, Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1275–1280. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.038>.
- [57] B. Kamarehie, S.M.S. Tizabi, R. Heydari, A. Jafari, M. Ghaderpoori, M.A. Karami, A. Ghaderpoury, Data on the bisphenol A adsorption from aqueous solutions on PAC and MgO~PAC crystals, *Data Br.* 21 (2018) 746–752. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.033>.
- [58] A. Pholosi, E.B. Naidoo, A.E. Ofomaja, Intraparticle diffusion of Cr(VI) through biomass and magnetite coated biomass: A comparative kinetic and diffusion study, *South African J. Chem. Eng.* 32 (2020) 39–55. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.01.005>.
- [59] W. McCabe, J. Smith, P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering* (7th edition)(McGraw Hill Chemical Engineering Series), McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2004.
- [60] B. Balci, F.E. Erkurt, Adsorption of Bisphenol-A by Eucalyptus bark/magnetite composite: Modeling the effect of some independent parameters by multiple linear regression, *Adsorpt. Sci. Technol.* 35 (3–4) (2017) 339–356. <https://doi.org/10.1177/0263617416676819>.
- [61] R.E. Treybal, *Mass-transfer Operations*, 3rd ed., McGraw-Hill. using tree fern as a biosorbent, *Process Biochem.* 10 (1981) 119–124.
- [62] A.B. Hernández-Abreu, S. Álvarez-Torrellas, R.P. Rocha, M.F.R. Pereira, V.I. Águeda, J.A. Delgado, M. Larriba, J. García, J.L. Figueiredo, Effective adsorption of the endocrine disruptor compound bisphenol a from water on surface-modified carbon materials, *Appl. Surf. Sci.* 552 (2021) 149513. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149513>.
- [63] Z.M. Lazim, T. Hadibarata, M.H. Puteh, Z. Yusop, R. Wirasnita, N. Mohd Nor, Utilization of durian peel as potential adsorbent for bisphenol a removal in aqueous solution, *J. Teknol.* 74 (2015) 109–115. <https://doi.org/10.11113/jt.v74.4879>.
- [64] R.F. do Nascimento, A.C.A. de Lima, C.B. Vidal, D. de Q. Melo, G.S.C. Raulino, *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Imprensa universitária - UFC,

Fortaleza, 2014.

- [65] L. Meili, P. V. Lins, C.L.P.S. Zanta, J.I. Soletti, L.M.O. Ribeiro, C.B. Dornelas, T.L. Silva, M.G.A. Vieira, MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption, *Appl. Clay Sci.* 168 (2019) 11–20. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2018.10.012>.
- [66] S. Builes, S.I. Sandler, R. Xiong, Isosteric heats of gas and liquid adsorption, *Langmuir*. 29 (2013) 10416–10422. <https://doi.org/10.1021/la401035p>.
- [67] H. Tun, C.C. Chen, Isosteric heat of adsorption from thermodynamic Langmuir isotherm, *Adsorption*. 1 (2021) 3. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00296-3>.
- [68] F.M. Mpatani, R. Han, A.A. Aryee, A.N. Kani, Z. Li, L. Qu, Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A comprehensive review, *Sci. Total Environ.* 780 (2021) 146629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146629>.
- [69] W.J. Do Nascimento, R. Landers, M. Gurgel Carlos Da Silva, M.G.A. Vieira, Equilibrium and desorption studies of the competitive binary biosorption of silver(I) and copper(II) ions on brown algae waste, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104840. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104840>.
- [70] K. Nugent, The NICNAS IMAP Program, 2016.
- [71] ERCO Worldwide, SAFETY DATA SHEET, 2020. <http://www.ercoworldwide.com> (accessed May 5, 2021).
- [72] L.F. Lima, J.R. De Andrade, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed Bed Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Contaminants from Monocomponent and Multicomponent Solutions Using a Commercial Organoclay, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 6326–6336. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00173>.
- [73] A.A. Orr, S. He, M. Wang, A. Goodall, S.E. Hearon, T.D. Phillips, P. Tamamis, Insights into the interactions of bisphenol and phthalate compounds with unamended and carnitine-amended montmorillonite clays, *Comput. Chem. Eng.* 143 (2020) 107063. <https://doi.org/10.1016/J.COMPCHEMENG.2020.107063>.

5. Adsorção/ de Bisfenol A em Leito Fixo

Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors

Marina Barbosa de Farias^a; Marcela Pires Spaolonzi^a; Meuris Gurgel Carlos da Silva^a;
Melissa Gurgel Adeodato Vieira^a

^a Department of Processes and Products Design, School of Chemical Engineering, University of Campinas (UNICAMP), Albert Einstein Avenue, 500, 13083-852 Campinas, São Paulo, Brazil

ABSTRACT

Bisphenol A (BPA) is a noteworthy and ubiquitous chemical of concern. Up to this day, several methods of water remediation have already been tested, however, few studies have addressed the fixed-bed adsorption of this contaminant. In this regard, this work aimed to evaluate the continuous adsorption of BPA using an organoclay (Spectrogel® type-C) as an adsorbent. The material passed through a series of characterization techniques to elucidate the impact of the contaminant uptake onto the organoclay. The effect of the operation conditions on the adsorption behaviour was evaluated through breakthrough curves and the calculation of mass transfer and efficiency parameters. The system conducted at 0.6 mL.min⁻¹ and 0.2 mmol.L⁻¹ obtained the highest removal (95%) until breakthrough point (19.29 h), as well as greater breakthrough and exhaustion adsorption capacities (0.0424 and 0.2151 mmol.g⁻¹, respectively). The breakthrough curves were correlated by five distinctive models and the modified dose response model showed the finest fitting to the data ($R^2 > 0.97$). Furthermore, the regeneration potential of the spent adsorbent was investigated. It was observed that NaOH solution was a satisfactory eluent. Moreover, density functional theory (DFT) calculations were studied to give further insights regarding BPA adsorption.

Keywords: Bisphenol A; Adsorption; Fixed-bed; Endocrine-disrupting compounds; Organoclay; Water remediation.

5.1 Introduction

Endocrine-disrupting compounds (EDCs) comprise synthetic and naturally occurring chemicals of emerging concern that interfere with the metabolism by mimicking and antagonizing endogenous hormones, as well as changing the nature of their receptors [1,2]. On the wildlife, the adverse outcomes of EDCs exposure are well perceptible and documented; however, their impact on human health is far less clear. Yet, they are generally associated with hazards to the immune, reproductive and nervous systems [3]. One of the most prominent compounds of this class is the bisphenol A (BPA), a high-production volume synthetic chemical that is majorly used in the synthesis of epoxy resins polycarbonates [4].

Owing to its extensive use, BPA is currently ubiquitous to the environment; a circumstance that is aggravated by the somewhat weak performance of conventional treatments regarding the removal of micro contaminants [5]. Thereby, several alternative technologies have been studied as means of water remediation. Among those, adsorption emerges as an outstanding method owing to its simplicity of design and operation, lower costs, no production of unknown by-products, and efficiency in low-concentration solutions [6,7]. Recently, some studies have efficiently carried out the removal of BPA through batch adsorption, which reflects the viability of this technique for small volumes of effluents. However, on an industrial level, continuous fixed-bed adsorption is the preferable mode of operation [8]. This practical setup allows the treatment of higher loads of contaminants due to the continuous contact of the adsorbent with a fresh solution. Moreover, it provides essential data on operational conditions that ease the scale-up process from a lab to large-scale water and wastewater treatment system [9].

The feasibility of the process is intrinsically related to the choice of adsorbent. Among the conventional ones, activated carbon is acknowledged as the most common and efficient for practical applications, nevertheless, its high production and regeneration' values narrow down its use [10]. In this sense, unconventional materials such as clay minerals, biochar, agro-industrial by-products, chitin, and chitosan have been evaluated as alternatives [7,11]. Owing to their availability, affordability, high surface area, and great exchange capacity clays are noteworthy materials [12]. Their adaptability is also remarkable; they can be tailored to meet specific needs by enhancing thermic and chemical stability and shifting their nature from hydrophilic to hydrophobic, for example [13]. Spectrogel® type-C is a case of bentonite clay that was modified by the addition of dialkyl dimethylammonium (DMA) cations aiming for the enhancement of its properties. Lima et al. [14] and de Andrade et al. [15] applied this

commercial organoclay in the fixed-bed adsorption of volatile organic compounds and pharmaceuticals.

Recent studies of the uptake of BPA in a fixed-bed design assessed the feasibility of walnut shells, graphene-based monolith, carbon-based materials, and immobilized fungus as alternative adsorbents [16–20]. Nevertheless, to the best of the authors' knowledge, the Spectrogel® type-C organoclay has not yet been applied for the BPA removal in a fixed-bed column.

In this regard, this work aimed to study the adsorption of BPA in a lab-scale fixed-bed column filled with Spectrogel® type-C organophilic clay. The adsorption performance was evaluated by means of breakthrough curves, which were described by the conventional models of Thomas, Yoon-Nelson and Yan, as well as recent phenomenological models of dual-site diffusion (DualSD) and instant local balance (ILE). Even though the literature already presents studies on the adsorption of bisphenol A using different organoclays, few works focus on the continuous fixed-bed adsorption. Thus, we understand that the findings of this study can contribute to expanding and consolidating the knowledge on this topic. This work also evaluates the continuous chemical regeneration of the adsorbent. To the best of the author's knowledge, no continuous regeneration tests were done with Spectrogel type-C as an alternative adsorbent yet. Furthermore, another highlight of this work is the molecular modelling of the BPA, based on density functional theory (DFT), which can provide significant information about its behaviour in the adsorption process, insights that might not be acquired from the experimental data and usual characterization techniques or mathematical modelling.

5.2 Experimental methodology

5.2.1 Adsorbent

The Spectrogel® Type-C utilized in this work was supplied by SpectroChem Company (Brazil). As disclosed by the manufacturer, this bentonite clay was functionalized with dialkyl dimethylammonium (DMA). The received adsorbent was ground and passed through sieves to obtain an 855 μm mean particle size.

5.2.2 BPA solution

High-purity BPA ($\geq 99\%$), purchased from Sigma-Aldrich® Brazil, and ultrapure water (OS20LXE, Gehaka, Brazil) were used for the synthetic preparations. Determination of BPA

concentration was performed by a UV-vis spectrophotometer (UV-vis mini 1240, Shimadzu, Brazil) at $\lambda_{\max} = 226$ nm.

5.2.3 Organoclay characterization

The organoclay was characterized prior and post-BPA adsorption by scanning electron microscopy (SEM), helium gas pycnometry, mercury porosimetry and N₂ physisorption to assess the effect of the process on its structure and properties.

SEM analysed the surface morphology and composition (by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) detector) with a LEO 440i Electron Microscopy equipment (LEO, England) with 20 kV of acceleration voltage, 100 pA for micrographs and 600 pA for EDS of current. 500-, 1500- and 5000-times magnifications were obtained. Before testing, the samples were fixed to a glass structure with carbon tape, then covered with a thin layer of gold.

The real adsorbent density was evaluated by the helium gas pycnometry technique on a AccuPyc II 1340 equipment (Micromeritics) at room temperature and an equilibrium rate of 0.05 psig/min. Whereas the apparent density was estimated by the mercury porosimetry method that was carried out on a AutoPore IV equipment (Micromeritics), in a pressure range of 0.5 to 52000 psia.

In addition, N₂ physisorption was carried out in Quantachrome equipment (NOVA1200e) to determine the specific surface area and pore structure through Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The samples were pre-treated in a vacuum oven at 50 °C for 12 h for the total elimination of water and condensates. Adsorption and desorption isotherms were obtained at 1 atm, 77 K and with relative pressure oscillating between 0.1 and 0.99. The porosity and volumes of micropores and mesopores [21] were determined by Eqs. (5.1), (5.2) and (5.3), respectively.

$$\varepsilon_p = \left(1 - \frac{\rho_{\text{apparent}}}{\rho_{\text{real}}}\right) \cdot 100 \quad (5.1)$$

$$V_{\text{mic}} = V_{\text{ads}(P/P_0=0.1)} \quad (5.2)$$

$$V_{\text{mes}} = V_{\text{ads}(P/P_0=0.99)} - V_{\text{ads}(P/P_0=0.1)} \quad (5.3)$$

Where ε_p corresponds to the porosity (%); ρ_{apparent} is the apparent density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ρ_{real} is the real density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); V_{mic} corresponds to the specific volume of the micropores ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$); V_{mes} is the specific volume of the mesopores ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$); $V_{\text{ads}(P/P_0=0.99)}$ refers to the specific volume of

gas adsorbed at a relative pressure of 0.99 and $V_{ads}(P/P_0=0.1)$ refers to the specific volume of gas adsorbed at a relative pressure of 0.1.

5.2.4 Fixed-bed adsorption assays

The fixed-bed design used in the experimental assays is displayed in Figure 5.1S (see supplementary material). The continuous BPA adsorption was conducted at room temperature in a glass column of 0.7 cm of internal diameter that was packed with organophilic clay up to a bed height of 10 cm, which stands for 3.05 ± 0.07 g of Spectrogel® type-C. It was placed vertically with an ascending flow, controlled by a peristaltic pump (Masterflex), to avoid the formation of preferential pathways and optimize the adsorbent-solution contact. Moreover, glass wool was placed at the bottom and top of the bed to act as supporting material and guarantee the packed setup. In a previous study, de Andrade et al. [15] attested the hydrophobic and non-swelling nature of the adsorbent which allowed the execution of an earlier cleanse step, in which ultrapure water was passed through the bed for 1 h to remove any fine particles. After, the contaminant solution went through the column up to the saturation of the organoclay. At predetermined time intervals (see Table 5.1S of the supplementary material), samples were collected by a programmable fraction collector (FC203, Gilson) and their concentration was given by a UV-vis.

The tests comprised two phases. First, a fluid dynamic assay was conducted, in which the inlet solution concentration was fixed at $C_0 = 0.4 \text{ mmol.L}^{-1}$ and the volumetric flow rates were 0.6, 0.8, and 1 mL.min^{-1} . At the second step, the optimal volumetric flow rate value was kept constant and the inlet concentration was varied at 0.2, 0.3, and 0.4 mmol.L^{-1} . The experimental data were used to plot breakthrough curves (C/C_0 vs t) and to calculate the mass transfer and efficiency parameters of the adsorptive column. In this work, the breakthrough point (t_b , h) refers to the time at which the outlet concentration reaches 5% of the inlet concentration ($C/C_0 = 0.05$). The exhausting point (t_e , h) corresponds to the time at which there are no considerable changes in the outlet concentration. Adsorption and removal capacities of breakthrough (q_b and %Rem_b, mmol/g and %) and exhaustion (q_e and %Rem_e, mmol/g and %), as well as the height of the mass transfer zone (h_{MTZ} , cm), was the efficiency parameters calculated by Eqs. (5.4), (5.5), (5.6), (5.7), and (5.8).

$$q_b = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (5.4)$$

$$q_e = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (5.5)$$

$$\%REM_b = \left(\frac{q_b m}{C_o Q t_b} \right) \cdot 100 \quad (5.6)$$

$$\%REM_e = \left(\frac{q_e m}{C_o Q t_e} \right) \cdot 100 \quad (5.7)$$

$$h_{MTZ} = \left(1 - \frac{q_b}{q_e} \right) \cdot H_L \quad (5.8)$$

where C_o refers to the inlet concentration (mmol.L^{-1}); C corresponds to the outlet concentration (mmol.L^{-1}); Q is the volumetric flow rate (L.h^{-1}), and m refers to the adsorbent mass (g).

5.2.5 Adsorption/Desorption cycles

Adsorption/desorption cycles were carried out to assess the regeneration potential of the organoclay. Based on a previous BPA desorption study, NaOH solution was used as an eluent [17,22]. Mass transfer values and efficiency parameters of the adsorptive column were also determined to compare the performance of each cycle.

5.3 Mathematical and molecular modelling

5.3.1 Mathematical modelling

Five mathematical models were adjusted to the data attained from the dynamic BPA adsorption onto the organoclay. The three renowned models of Thomas, Yoon-Nelson (Y-N), and Yan et al., and two recently proposed phenomenological models, namely Dual-site diffusion (DualSD) and Instantaneous local equilibrium (ILE) were fitted using a nonlinear regression technique in Maple 17 and Origin 8.

The model proposed by Thomas [23] assumes that the continuous adsorption adheres to the pseudo-second order kinetic model and Langmuir isotherm model and that the resistances to internal and external diffusions in the column are negligible [24,25]. The model developed by Yoon and Nelson [26] has a simpler form and does not demand detailed data regarding the adsorbent, adsorbate, and the adsorption fixed-bed column. It presumes that the decline in the possibility of adsorption of every adsorbate is proportional to its probability of adsorption and breakthrough [24]. Whereas, the empirical model of Yan et al. [27], also called modified dose-response (MDR) model, was proposed to solve some drawbacks of the Thomas model, especially its inefficiency to predict the effluent concentration at extremely high and low operating times [28].

The phenomenological models of DualSD, proposed by de Andrade et al. [15], and ILE, developed by Georgin et al. [29], descends from the mass conservation law. They assume that an isobaric and isothermal process happens in thermodynamic equilibrium and the changes in

properties of both liquid and solid phases are negligible [15]. The DualSD model considers the presence of two kinds of sites on the adsorbent material, whose distinctive kinetic performances result from different chemical and textural characteristics, and takes into account parameters of the Langmuir equilibrium isotherm. While, the ILE model presumes that the mass transfer is fast and the adsorbent/liquid equilibrium is preserved through the whole column. It also considering that the adsorption is governed by the Langmuir equilibrium isotherm. Further information on the DualSD and ILE models can be found at [15] and [29], respectively. The equations for the aforementioned models are displayed in Table 5.1.

Table 5.1 Equations of the mathematical models applied to the breakthrough data of BPA adsorption onto Spectrogel® type-C.

Model	Equation
Thomas	$\frac{C(t)}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_{Th} \cdot m - C_o \cdot Q \cdot t)\right)}$
Yoon-Nelson	$\frac{C(t)}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))}$
Yan et al.	$\frac{C(t)}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_o \cdot Q}{q_Y \cdot m} \cdot t\right)^a}$
DualSD	$\frac{\partial q_1}{\partial t} = K_{S1} \left(\alpha \left(\frac{q_{max} K_L C}{1 + K_L C} \right) - q_1 \right)$ $\frac{\partial q_2}{\partial t} = K_{S2} \left((1 - \alpha) \left(\frac{q_{max} K_L C}{1 + K_L C} \right) - q_2 \right)$ $D_a = u_o d_p \left(\frac{20}{\varepsilon} \frac{D_m}{u_o d_p} + \frac{1}{2} \right)$
ILE	$\frac{dq}{dt} = \frac{d}{dt} \left(q_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \right)$

Parameters: $C(t)$ = outlet concentration at a moment t (mmol.L⁻¹); C_o = adsorbate inlet concentration (mmol.L⁻¹); K_{Th} = rate constant of Thomas model (L.mmol⁻¹.h⁻¹); Q = volumetric flow rate (L.h⁻¹); q_{Th} = estimated maximum adsorptive capacity (mmol.g⁻¹); m = adsorbent mass (g); t = time (h); K_{YN} = rate constant of the Y-N model (h⁻¹); τ = time to reach half of the inlet concentration (h); q_Y = maximum adsorption capacity (mmol.g⁻¹); a = dimensionless constant of the MDR model; q = amount of contaminant adsorbed (mmol.g⁻¹); D_a = axial dispersion coefficient (cm².min⁻¹); u_o = interstitial velocity (cm.min⁻¹); d_p = diameter of the adsorbent particle (cm); D_m = molecular diffusivity determined by the Stokes-Einstein equation (cm².min⁻¹) [30]; ε = void fraction (dimensionless); q_1 = quantity of contaminant adsorbed in type-1 sites (mmol.g⁻¹); q_2 = quantity of contaminant adsorbed in type-2 sites (mmol.g⁻¹); C = solution concentration during equilibrium (mmol.L⁻¹); K_{S1} = coefficient of mass transfer at type-1 sites (h⁻¹); α = fraction of type-1 sites on the adsorbent

(dimensionless); K_{S2} = coefficient of mass transfer at type-2 sites (h^{-1}); $q_{\max}$ (mmol.g^{-1}) and K_L = parameters from the Langmuir isotherm equation (L.mmol^{-1}).

5.3.2 Models' adjustment evaluation

The quality of fitting of the mathematical models to the obtained data was estimated by the parameters of coefficient of determination (R^2) and corrected Akaike criterion (AICc), which were calculated by the Eqs. (5.9) and (5.10), respectively.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (5.9)$$

$$\text{AICc} = N \cdot \ln \left(\sum_{i=1}^N \frac{(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (5.10)$$

Where Y_i represents the observed value; $\hat{Y}_i$ refers to the predicted value, $\bar{Y}$ is the average value of the experimental data; N refers to the quantity of experimental observations and p is the quantity of parameters + 1 (variance).

5.3.3 Molecular modelling

Numerical procedures are interesting approaches to estimate valuable pieces of information regarding the properties of the adsorbate molecule. In this sense, molecular modelling was performed in this work to gain insights into the structure and properties of the BPA molecule through the application of theoretical models. To this purpose, a 3D structure of the contaminant was generated by the Avogadro software. Then, the structure was subjected to computations based on the functional density theory (DFT), a quantum mechanical approach able to predict properties of chemical reactions of atomistic levels.

The 3D BPA molecule and its region of electrostatic potential were generated by Avogadro software. DFT-calculations were conducted using the Gaussian software, at which the molecular structure was optimized to attain geometric properties and chemical-quantum descriptors of BPA, such as the highest energy occupied molecular orbital (HOMO energy, E_H), the lowest unoccupied molecular orbital energy (LUMO energy, E_L) and the chemical energy gap between the orbitals (Δ_{H-L}). The computations were conducted using Beck's three-parameter hybrid, the Lee-Yang-Parr functional correlation (B3LYP), which provides good results for intermediate-sized molecules [15]. The 6-31G(d) and 6-31G(d,p) basis sets were evaluated to alter the molecular geometry and lessen the system's energy to produce a more stable conformation. From the HOMO and LUMO energy values, the following DFT-based

reactivity descriptors were also determined: global chemical hardness (η), electronic chemical potential (μ), and overall electrophilicity index (ω), given in Eqs. (5.11), (5.12), and (5.13), respectively.

$$\eta = \frac{(-E_H + E_L)}{2} \quad (5.11)$$

$$\mu = \frac{-(E_H + E_L)}{2} \quad (5.12)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5.13)$$

5.4 Results and discussion

5.4.1 Organoclay characterization

Figure 5.1 depicts the micrographs of fresh and contaminated clay in different amplifications. Figure 5.1(a) suggests that Spectrogel® type-C has a heterogeneous and non-porous solid surface, with discerned small granulates that can be ascribed to the presence of DMA salt. These particles are less noticeable in Figure 5.1(b), which indicates that part of the salt was removed during the uptake of the BPA.

Figure 5.1 Micrographs of (a) fresh and (b) contaminated Spectrogel® type-C with 500x, 1,500x and 5,000x magnitude.

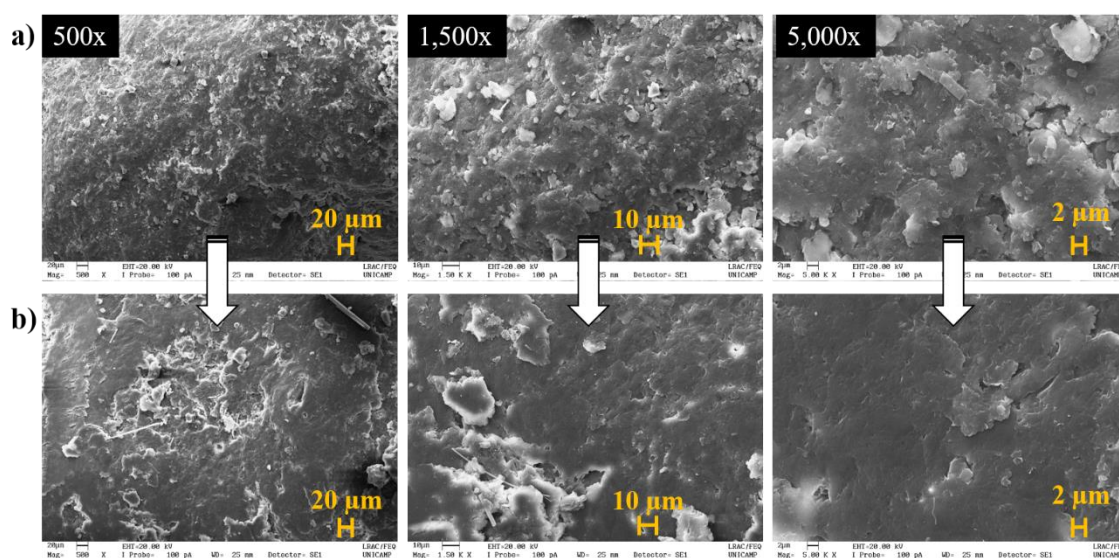


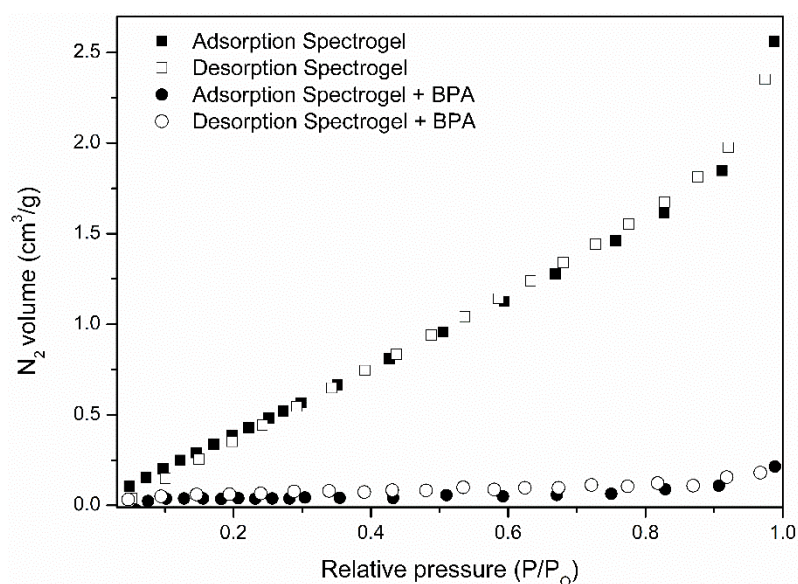
Table 5.2 displays the average chemical composition of the organoclay prior to and after the uptake of BPA. Common elements of montmorillonite clay such as Si, Al, Mg, Fe, Na, and Ca were detected in the fresh Spectrogel® [31,32]. In addition, a significant amount of Cl, derived from the decomposition of the DMA salt, was found as well. After the adsorption, there was a substantial decrease in the % of Na, due to hydration caused by the adsorbed water, and the

absence of Ti and Cl, which corroborates that the salt used in the functionalization process was removed for the adsorption of the BPA.

Table 5.2 Average chemical composition of the Spectrogel® type-C prior to and after the BPA adsorption (herein, carbon and oxygen were neglected)

Chemical Element	Average chemical composition (%)	
	Spectrogel® type-C	Spectrogel® type-C + BPA
Na	2.16 ± 0.24	0.29 ± 0.16
Mg	1.00 ± 0.02	1.10 ± 0.03
Al	5.43 ± 0.37	6.46 ± 0.30
Si	15.10 ± 1.34	18.29 ± 0.41
Cl	1.93 ± 0.42	-
K	0.13 ± 0.03	0.14 ± 0.03
Ca	0.21 ± 0.08	0.18 ± 0.22
Ti	0.13 ± 0.03	-
Fe	1.66 ± 0.26	2.03 ± 0.12

Table 5.3 depicts the data from N₂ physisorption, Helium picnometry, and mercury porosimetry analyses. Figure 5.2 displays the N₂ adsorption/desorption isotherms. According to the IUPAC categorization, the organoclay N₂ isotherm is classified as Type II, which is typical of nonporous or macroporous adsorbents materials [33]. The steep rise of the adsorbed gas when the relative pressure is close to one ($P/P_0 = 1$) suggests the presence of macropores [34]. The lower values of micropores and mesopores volumes (Table 5.3) verifies the small specific surface area (SSA) found through the BET method. These inferior values of SSA and pore volumes of the fresh adsorbent in comparison to other natural clay minerals can be attributed to the presence of DMA salt between the interlamellar layers that impair the N₂ adsorption [35].

Figure 5.2 N₂ adsorption/desorption isotherm of fresh and contaminated Spectrogel® type-C.

After the adsorption, the SSA and micro and mesopore volumes had an expressive reduction, which signs the uptake of the BPA by available sites of the adsorbent. Contrastingly, apparent and real densities, as well as the porosity, did not have significant changes throughout the process. These modest variations suggest that the adsorption might happen through the exchange of DMA, present in the interlamellar layers, for the BPA.

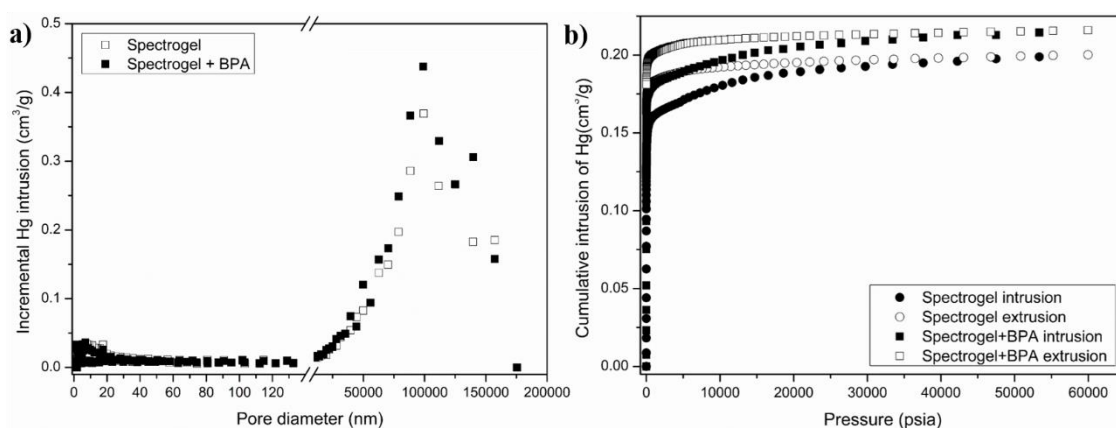
Table 5.3 BET, density and porosity data for the Spectrogel® type-C before and after the BPA adsorption.

Parameter	Spectrogel	Spectrogel + BPA
Specific surface area (m ² .g ⁻¹)	2.896	0.110
Mesopore volume (cm ³ .g ⁻¹)	2.359	0.178
Micropore volume (cm ³ .g ⁻¹)	0.202	0.037
Apparent density (g.cm ⁻³)	1.283	1.264
Real density (g.cm ⁻³)	1.626	1.627
Porosity (%)	21	22

Figure 5.3(a) shows the variation in Hg volume adsorbed as a function of the pore size distribution in the fresh and contaminated Spectrogel® type-C. Both samples are majorly composed of macropores (> 50 nm), which is in accordance with the isotherm determined by the BET method. It is noticeable that up to 40000 nm, the pore size distribution of contaminated and fresh clays are analogous, then slightly higher volumes of Hg intrusion are observed in the contaminated organoclay. However, this small-scale increase is not enough to ensure a greater amount of macropores in the contaminated organoclay. Figure 5.3(b) exhibits the behaviour of Hg intrusion and extrusion onto the adsorbent. It is also discernible that the intrusion and extrusion curves do not present the same path. This hysteresis can be ascribed to the

heterogeneity in the shape of the pores whose entrances and cavities are often of distinctive sizes. Thus, during the extrusion process, whilst the pore entrances are emptied at the same pressure they were filled, the cavities empty at lower pressure values [36,37].

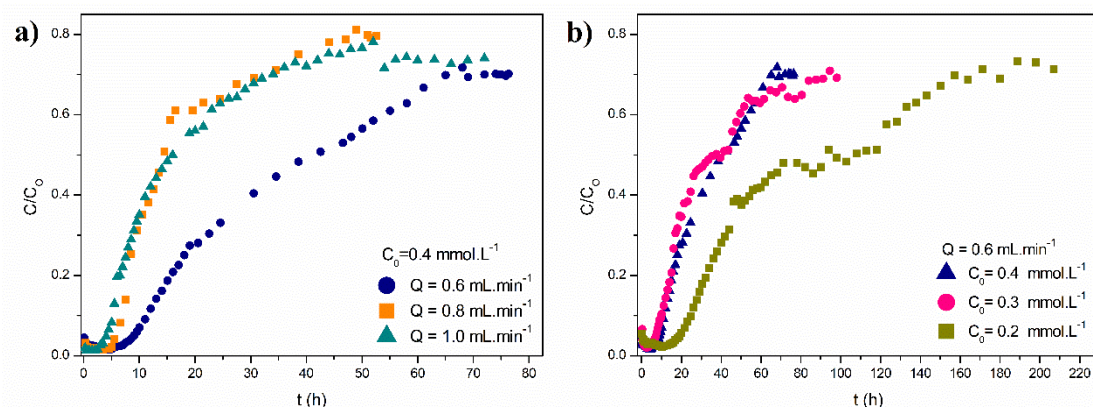
Figure 5.3 a) Hg intrusion as a function of pore sizes b) cumulative Hg intrusion as a function of the pressure before and after BPA adsorption.



5.4.2 Fixed-bed adsorption

Figure 5.4 displays the experimental breakthrough curves obtained at the two phases of this study; first, from the analysis of the volumetric flow rate variation (Figure 5.4(a)), then from the variation of the inlet concentration (Figure 5.4(b)). It can be observed, that systems with lower flow rates and concentrations had more elongated and flatter breakthrough curves. Furthermore, it is perceptible that the stage of maximum saturation ($C/C_0 = 1$) was not reached in any of the evaluated systems. This behaviour is similar to those found by Ortiz-Martínez et al. [38], who assessed the removal of BPA by a metal modified pillared clay; and Lima et al. [39] and de Andrade et al. [15] who employed the Spectrogel® type-C to uptake benzene, toluene and xylene compounds and pharmaceuticals contaminants, respectively. This behaviour can be attributed to the presence of slow adsorption rates throughout the bed that require longer times to reach maximum saturation of the column [12].

Figure 5.4 Breakthrough curves obtained for a) constant inlet concentration and varied flow rates, and b) constant flow rate and different inlet concentration.



The assays performed at constant inlet concentration (Figure 5.4(a)) showed that the reduction in the flow rate led to an increase of breakthrough and exhaustion times and larger values of q_b and q_e . The extension of the residence time provided more saturation time and enhanced the contact between the fluid and the organoclay, thus improving the BPA removal [6,40]. Therefore, systems with lower volumetric flow rate tend to present better results. In this sense, based on the determined efficiency parameters exhibited in Table 5.4, the flow rate of 0.6 mL.min^{-1} was chosen as the optimal value to assess the effect of the inlet concentration on the fixed-bed BPA adsorption in the following assays.

Table 5.4 Efficiency parameters obtained for the breakthrough curves of the BPA fixed-bed adsorption onto Spectrogel® type-C.

$Q (\text{mL.min}^{-1})$	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6
$C_0 (\text{mmol.L}^{-1})$	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2
t_b (h)	4.071	5.715	8.996	7.135	19.298
t_e (h)	46.033	49.042	74.058	87.56	157.060
τ (h)	16.028	14.380	41.241	36.033	107.183
$q_b (\text{mmol.g}^{-1})$	0.030	0.034	0.038	0.022	0.042
$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	0.154	0.139	0.196	0.152	0.215
Rem_b (%)	91.11	92.64	94.41	92.79	95.32
Rem_e (%)	47.81	44.68	57.96	52.03	59.13
H_{MTZ} (cm)	8.315	7.584	8.012	8.547	8.109

It is perceptible that for constant flow rate, decreasing the inlet concentration caused a substantial increase of breakthrough and exhaustion times. This behaviour can be ascribed to the reduction in the mass transfer driving force caused by the diminished concentration and slower saturation of the active sites [41]. Moreover, it is discernible that at the lower

concentration ($C_0 = 0.2 \text{ mmol.L}^{-1}$), the curve seems to have two stages with different breakthrough and exhaustion points. The first one at $C/C_0 \approx 0.50$ lasted about 40 h, then another at $C/C_0 \approx 0.73$. This behaviour suggests the occurrence of multilayer adsorption, which was previously identified in the literature [12,42,43]. Thus, there was an establishment of a first layer on the surface of the organoclay that reached saturation, then as more BPA solution passed through the bed, new adsorption sites appeared and the process resumed until another exhaustion point was attained [42]. This allowed the uptake of more adsorbate during the process, which can justify the higher amount of BPA adsorbed at the system with a lower flow rate and concentration.

Ideally, for optimized use of the adsorbent and better adsorption performance, the height of the mass transfer zone (h_{MTZ}) should be minimized [44]. According to Table 5.4, this trend is not observed in any of the evaluated systems as the h_{MTZ} obtained were close to the total bed height. This behaviour deviates the systems from ideal operations and suggests that the adsorption occurs throughout most of the length of the column with significant resistance to mass transfer. Previous studies in which Spectrogel® type-C were used to uptake emerging contaminants stated that external film diffusion was the preeminent limiting rate step of the adsorption owing to structural characteristics of the organoclay such as small specific surface area, which is in agreement with the findings of this work [15,45,46]. Enhanced values of this parameter (smaller mass transfer zones) could be achieved by increasing the bed height, which grants more bonding sites and enough time to produce well-developed breakthrough curves [40].

Even though the heights of the mass transfer zone did not show optimal results, the assessed organoclay can still be regarded as a promising adsorbent since it was able to remove up to 95% of BPA from aqueous media until the breakthrough point. The system that operated at 0.6 mL.min^{-1} and 0.2 mmol.L^{-1} provided removal rates higher than 97% for more than 14 hours and had better adsorption capacity (q_b and q_e) among the evaluated systems. This indicates that the further adsorption assays on lower concentrations, closer to those environmentally found, are valuable.

5.4.3 Mathematical modelling

The mathematical models of Thomas, Yoon-Nelson, Yan et al., ILE and DualSD were fitted to the experimental data of the five breakthrough curves, their parameters are displayed in Table 5.5. It is discernible from the overlapping fitted curves (Figure 5.5 and Figure 5.2S of

Table 5.5 Parameters of fitted models of Thomas, Yoon-Nelson, Yan et al., DualSD, and ILE determined for the adsorption of BPA onto Spectrogel® type-C.

Model	Q (mL.min ⁻¹)	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6
	C ₀ (mmol.L ⁻¹)	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2
Thomas	K _{Th} (L.mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	0.210	0.283	0.127	0.135	0.102
	q _{Th} (mmol.g ⁻¹)	0.168	0.125	0.225	0.171	0.252
	R ²	0.872	0.874	0.933	0.839	0.873
	AICc	-213.08	-148.36	-287.01	-292.69	-372.61
Yoon-Nelson	K _{YN} (h ⁻¹)	0.084	0.112	0.051	0.041	0.020
	q _{YN}	0.168	0.125	0.225	0.171	0.252
	τ (h)	21.889	19.597	48.460	46.926	107.343
	R ²	0.872	0.873	0.933	0.839	0.873
Yan et al.	AICc	-213.08	-148.36	-287.01	-292.69	-372.60
	a (-)	1.360	1.627	1.565	1.263	1.338
	q _Y (mmol.g ⁻¹)	0.134	0.108	0.190	0.141	0.211
	R ²	0.985	0.967	0.993	0.974	0.976
DualSD	AICc	-319.91	-204.59	-409.65	-415.50	-504.68
	D _a (cm ² .h ⁻¹)	19.176	14.422	11.672	10.813	11.459
	α (-)	0.153	0.237	0.092	0.142	0.766
	K _{s,1} (h ⁻¹)	0.854	0.545	0.428	0.486	0.036
	K _{s,2} (h ⁻¹)	0.044	0.026	0.039	0.026	0.036
	q _e (mmol.g ⁻¹)	0.192	0.181	0.193	0.137	0.153
	R ²	0.984	0.996	0.912	0.936	0.578
	AICc	-313.38	-279.05	-269.44	-354.37	-277.23
ILE	D _a (cm ² .h ⁻¹)	3.995.10 ¹⁰	1.365.10 ¹¹	6.545.10 ¹⁰	6.172.10 ¹⁰	7.566.10 ⁹
	R ²	0.710	0.658	0.854	0.763	0.574
	AICc	-179.19	-121.58	-246.26	-272.39	-280.73

It can be seen that lower values of the predicted rate constant of the Y-N model (K_{YN}) lead to extended breakthrough and exhaustion times, which is in accordance with the breakthrough curves depicted in Figure 5.4 and the data from Table 5.4. Furthermore, it is also noticeable the inferior quality of fit from Thomas and Y-N models that can be attributed to the fact that these models assume that maximum saturation is reached when time tends to infinity, which was not verified in this work's assays. Thus, the values of the parameters q_{th} , from the Thomas model, and τ , from the Y-N model, are overestimated in comparison to those found experimentally [6,12].

The MDR model proposed by Yan et al. was developed to overcome some disadvantages of the Thomas model, mainly in the beginning and end of breakthrough curves. It is possible to see that it indeed provides a better fit at these time intervals and has a superior overall adjustment, with higher R^2 and lower AICc values, since this model does not assume complete

saturation of the bed at extremely extended times, unlike Thomas and Y-N models. Similar outcomes were obtained by Katsigiannis et al. [48] and Hartono et al. [49] who respectively employed modified carbon nanotubes beads and granular activated carbon to uptake BPA in fixed-bed columns systems. The MDR model better predicted the maximum adsorptive capacity, especially at lower concentrations, which is indicative that its parameters can be used in the project of scaled-up adsorption systems.

The phenomenological ILE model did not provide suitable adjustment to the experimental data in any of the systems. The main postulation of this model is the occurrence of instantaneous mass transfer; this hypothesis was not confirmed in this work. It was identified that the resistance to mass transfer plays a major role in the BPA adsorption onto the organoclay, which can be verified by the high values of h_{MTZ} . Therefore, the values of D_a that are determined through the fitting of the breakthrough data significantly deviate from reality and lead to the poor fitting of the model.

In contrast, the novel DualSD model exhibited good adjustment to the breakthrough data, especially at low times and higher flow rates. The better outcome is possibly related to the fact that this model takes into consideration the existence of two different diffusion rates on distinctive moments of the process. The poor fitting of this model for the breakthrough curve obtained at $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ can be attributed to the fact that DualSD is based on the Langmuir isotherm, which assumes a monolayer adsorption [15]. As shown in Figure 5.4, and previously discussed here, multilayer adsorption was noticed under these conditions. Thereby, the similar predicted coefficients of mass transfer for both types of adsorption sites ($K_{s,1}$ and $K_{s,2}$) (Table 5) do not fit the assumption of two different kinetic behaviours.

5.4.4 Comparison of BPA fixed-bed adsorption with other adsorbents

There are few studies in the literature concerning the uptake of BPA in a fixed-bed column design. Comparing these different systems is complex since the assays are rarely performed in the same conditions and, as observed in this work, flow rate, inlet concentration, and bed height, hugely influence the adsorption performance. Table 5.2S of the supplementary material displays data concerning the dynamic BPA adsorption onto numerous adsorbent materials and their parameters predicted through the fitting of the Thomas model (K_{Th} and q_{Th}).

Bhatia and Datta [17] evaluated the continuous BPA adsorption by modified magnetic multi-walled carbon nanotubes. Breakthrough curves were attained at different flow rates ($Q = 2, 3$ and $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), bed heights ($H = 0.5, 1.0$ and 2 cm) and inlet concentrations ($C_o = 20$ and

40 mg.L⁻¹). As expected, higher bed height and lower flow rate favoured the BPA adsorption. The authors observed that the systems were not efficient in higher concentrations, such as those assessed in the present study. Similar result was found in another work of Bhatia et al. [50], in which the huge influence of the bed height on the BPA uptake. The maximum adsorption capacity increased by almost 25 times when the bed went from 0.5 to 2.0 cm. Thomas model better described the breakthrough data of the system conducted at low concentration.

Batra et al. [51] efficiently employed an Amberlite XAD resin impregnated with quaternary amine for the dynamic adsorption of BPA. Lower flow rate and higher beds were found as optimal conditions and, as pointed out in the aforementioned works, the Thomas model well-fitted the experimental data. The systems provided q_{Th} values comparable to those obtained in this work at higher concentrations (18.50-26.59 and 28.63-37.89 mg.g⁻¹, respectively), even though bed heights studied in their work were considerably smaller.

Hernández-Abreu et al. [16] used xerogel and lignin-based activated carbon to uptake BPA and investigated the influence of inlet concentration (5×10^{-6} – 4×10^{-5} g.L⁻¹), adsorbent weight (0.01–0.05 g) and flow rate (0.2-1.0 mL.min⁻¹) on the process. The authors observed that the highest inlet concentration and adsorbent weight and lowest flow rate provided optimal removal. The systems were correlated by a dual site diffusion model, similar to the DualSD applied in this work, which predicted adsorption capacities of 238 and 73 mg.g⁻¹ for the xerogel and activated carbon, respectively. These values are superior to those determined herein (28.63 – 56.16 mg.g⁻¹), even though less adsorbent weight was employed.

The adsorption performance of some alternative adsorbent materials such as pillared inorganic-organic clay (IOC), cross-linked chitosan, and fungus (*Pleurotus eryngii*) incorporated at XAD-4 resin was investigated by Ortiz-Martínez [38], Yonten [18], and Vakili [52], respectively. Similar to this paper, Ortiz-Martínez et al. [38] reported that the MDR model better described the breakthrough data; the maximum adsorptive capacity of IOC (5.46 mg.g⁻¹) was inferior to those of this work (28.63 – 56.16 mg.g⁻¹). Cross-linked chitosan/zeolite adsorbent was able to uptake 89% of the BPA from the solution ($C_o = 1.4560$ mg.L⁻¹), whilst the resin with immobilized fungus removed 90% ($C_o = 120$ mg.L⁻¹). These removal percentages are equivalent to those of this work (91.11 – 95.32%) [18,53].

According to the data displayed in Table 5.2S in the supplementary material and the works discussed in this section, the Spectrogel® type-C adsorption capacity is comparable to those of the different adsorbents presented here, except those of the highly porous carbon-based

materials (xerogel and activated carbon). Overall, the affordability of clay minerals associated with the good adsorption performance stated herein suggests that the organoclay is a promising adsorbent for aqueous media remediation as an alternative to commercial activated carbon. For example, montmorillonite and bentonite clays are less than US\$ 1.0/kg whereas the activated carbon costs about US\$ 20-22/kg [53]. Besides its cost-effectiveness, life cycle analyses of different materials employed in the remediation of wastewater indicate that organoclays have a lower environmental impact than activated carbon [5,54]. Thus, the employment of Spectrogel® type-C might be advantageous from both economic and environmental viewpoints.

5.4.5 Adsorption/Desorption assays

The adsorption assays conducted at $C_o = 0.2 \text{ mmol.L}^{-1}$ and $Q = 0.6 \text{ mL.min}^{-1}$ provided higher removal rates and adsorption capacities, thus this set of conditions was chosen to perform further analysis. Cycles of adsorption were carried out to assess the regeneration potential of the adsorbent. After the adsorption, a 0.1 mmol.L^{-1} NaOH eluent solution passed through the bed in order to leach out the BPA adsorbed. Table 5.6 shows the mass transfer and efficiency parameters of adsorption, as well as the amount of desorbed BPA (q_d , mmol.g^{-1}) and elution efficiency (E, %) of the cycles.

Table 5.6 Efficiency parameters of adsorption and desorption of BPA.

Parameters	1 st cycle	2 nd cycle ^a
q_b (mmol.g^{-1})	0.038	0.009
q_e (mmol.g^{-1})	0.240	0.201
Rem _b (%)	94.54	79.71
Rem _e (%)	58.89	74.93
H _{MTZ} (cm)	8.43	9.55
q_d (mmol.g^{-1})	0.154	-
E (%)	64.2	-

^a The second cycle was not completed due to bed compaction.

BPA desorption lasted about 24 h, a lot faster than the adsorption process (~216 h), which is ideal for cycle adsorption as this does not lengthen the total process time too much, thus allowing the adsorbent to be reused rapidly. The NaOH solution showed a satisfactory elution capacity in the removal of the BPA from the Spectrogel® type-C. However, the reuse of the organoclay became impractical as of the second adsorption cycle. A substantial decrease in the flow rate was noticed when the bed approached half of its saturation ($C/C_o \approx 0.5$), which can be

ascribed to the compaction of the bed that increases the mass transfer resistance and degrades the adsorption capacity [55].

The study of the reuse of the adsorbent is essential to estimate the cost-effectiveness, sustainability and feasibility of the adsorption process, however, few studies carry out this investigation in clay minerals. Cantuária et al. [56] and de Freitas et al. [57] studied the fixed-bed adsorption of silver and copper, respectively, and reported that the Verde-lodo bentonite clay reusability was also restricted to two cycles. Whereas Antonelli et al. [43] effectively used the Verde-lodo clay for the uptake of ofloxacin for three cycles of adsorption-desorption. Djomgoue et al. [58] showed that a magnetite-rich clay was able to maintain a high adsorption capacity of Eriochrome Black T dye for three adsorption-desorption cycles as well. Ortiz-Martínez et al. [38] employed pillared clay composites for the adsorption of bisphenol A and observed that the adsorptive capacity did not undergo major changes after two cycles, which evidence that the organoclay studied did not present optimal results in the parameters assessed in this work. To the best of the author's knowledge, no previous study evaluated the regeneration of Spectrogel® type-C through fixed-bed cycle adsorption yet, therefore, there is not an appropriate direct base of comparison. As the first adsorption/desorption cycle proved to be efficient, further analysis on other operational conditions, as well as batch system regeneration, should be performed before ruling out the chemical regeneration technique as a feasible alternative.

Other regeneration techniques such as oxidative or biological degradation might be also be taken into consideration. However, as more complex and expensive methods, their employment might not be economically viable since clay minerals are low-priced materials [5]. Considering the desorption efficiency presented herein and the affordability of clay-based materials, the disposal of the Spectrogel® type-C with landfilling or incineration and acquisition of new adsorbent might be a more suitable route from an economic perspective [59].

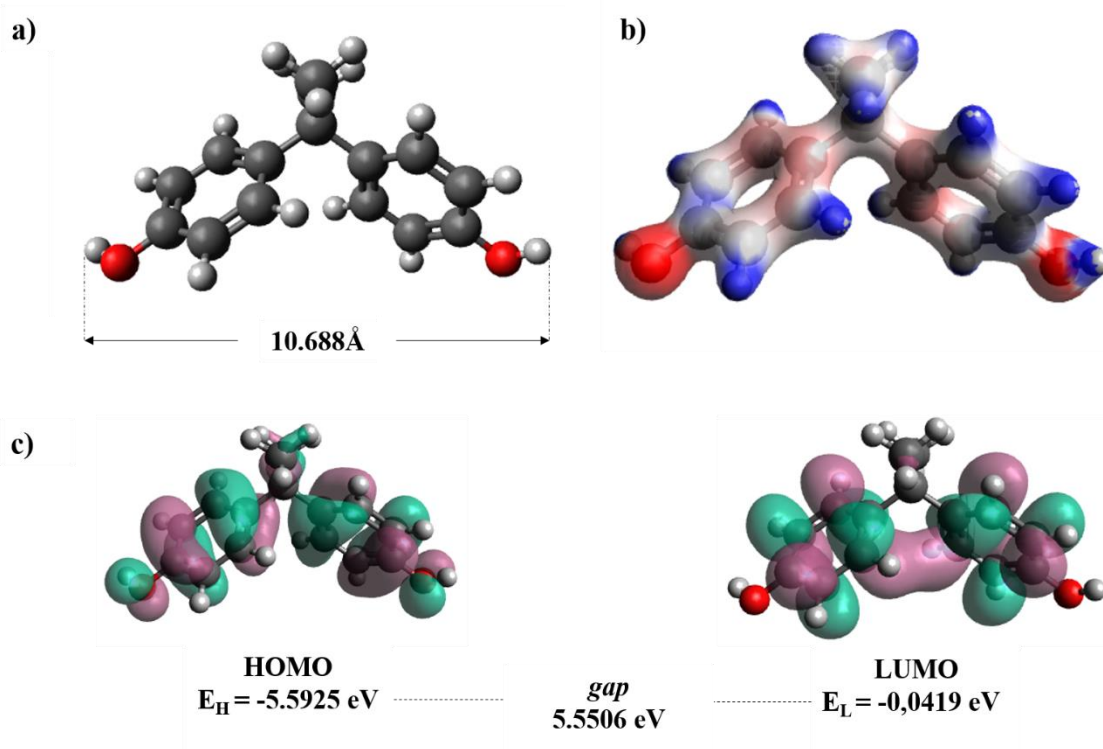
5.4.6 Calculation of DFT-based reactivity descriptors

DFT-based theoretical calculations were carried out to elucidate the adsorption of BPA onto Spectrogel® type-C from the perspective of electronic and molecular properties of this contaminant. In this work, the optimization of the molecule was performed using two bases set 6-31G(d) and 6-31G(d,p). The latter provided a more stable structure since a lower molecular energy configuration was attained. In addition, the optimized molecule went through frequency analysis to guarantee it only computed real frequencies and consequently ensure the structure

has minimum local energy. Figure 5.6 displays the optimized BPA molecule obtained through the 6-31G(d,p) method, the region of electrostatic potential, and 3D plots of HOMO and LUMO orbitals. Table 5.3S of the supplementary material depicts the optimized bond lengths.

From Figure 5.6(a) it can be seen that owing to electrostatic repulsion the aromatic rings of the BPA are twisted in relation to each other. The electron density regions were determined through the plot of molecular electrostatic potential (Figure 5.6(b)). The more the region colour goes toward red the stronger is the electron density, whereas the more it goes towards blue lesser is the electron density. It can be seen that the carbons located closer to the oxygen atoms are less electron-rich. In addition, it is noticeable that higher electron density is situated in the oxygen atoms, whilst lower electron densities are found nearby the hydrogen atoms, which can be explained by the higher electronegativity of the oxygen [60].

Figure 5.6 a) Size of optimized BPA molecule; b) region of electrostatic potential, where blue corresponds to low electron density and red to strong electron density; and c) 3D plots of HOMO and LUMO orbitals where green refers to positive phase and pink to negative phase calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.



The energy of the boundary orbitals, namely HOMO and LUMO, are noteworthy descriptors as they can elucidate chemical reactivity and charge transfer interactions within the molecules. They are related to the molecule's ability to donate or to accept electrons [61]. Higher values of HOMO energy (E_H) reflect a greater capacity to donate electrons. Contrastingly, higher values of LUMO energy (E_L) represent the chemical's facility to accept

electrons [62,63]. The small values of E_H and E_L , depicted in Table 5.7, suggest that the BPA is an electrophile (electron acceptor). Figure 5.6(c) shows the 3D plots of the locations of HOMO and LUMO orbitals in the BPA molecule. HOMO is majorly located in the aromatic rings, the oxygen from the hydroxyl group, and the methyl group. Whereas, the LUMO orbitals are mainly located between the aromatic rings and in the methyl group.

The energy gap between these orbitals (ΔH_{H-L}) is a crucial stability indicator, lower values of ΔH_{H-L} reflect fewer stable structures due to higher reactivity [64]. Other reactivity descriptors such as electrophilicity index (ω), hardness (η), and electronic chemical potential (μ) can be determined from the E_H and E_L values. Table 5.7 displays the values of these calculated DFT-based descriptors obtained for the BPA molecule.

Table 5.7 DFT-based quantum-chemical descriptors calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

DFT-based quantum-chemical descriptors	BPA
E_H (eV)	-5.593
E_L (eV)	-0.042
ΔH_{H-L} (eV)	5.551
μ (eV)	2.817
η (eV)	2.775
ω (eV)	1.430

The ω corresponds to the amount of energy dropping owing to electron flow between the donor and the acceptor, thus indicate the molecule's ability to receive an electron [62,65]. Chemical hardness represents the resistance to changing the electronic density of the molecules and reflects its stability. Hard molecules require higher excitation energies; thus, their electron densities are difficult to alter [63]. The electronic chemical potential indicates the propensity of an electron to escape the molecule; lower values of μ are associated with higher retention ability [12].

Spectrogel® type-C has been previously employed in the uptake of diclofenac sodium (DS) ($\Delta H_{H-L} = 3.91$ eV; $\mu = 3.56$ eV; $\eta = 1.95$ eV; $\omega = 3.25$ eV) and losartan potassium (LP) ($\Delta H_{H-L} = 3.92$ eV; $\mu = 3.85$ eV; $\eta = 1.96$ eV; $\omega = 3.79$ eV) from aqueous solutions [15]. In comparison to them, the BPA molecule has a more stable structure since its energy gap is greater. It can be said, as well, that BPA is harder than DS and LP, which means that its charge density demands higher energy to be changed. Usually, harder molecules have a tendency to be less reactive and react by electrostatic forces [63]. Furthermore, these pharmaceuticals have a lower capacity to retain an electron (higher μ) and lower tendency to receive an electron (lower ω), indicating

that these molecules are stronger electrophiles and corroborating their higher reactivity. Thus, it might be speculated that the DS and LP have more favourable adsorption onto the organoclay, however, DFT-based calculation is a complementary tool for adsorption understanding. Therefore, other aspects such as the dimension and shape of the molecule must be taken into account and further adsorption assays should be conducted at the same operational conditions for a better comparison [58].

5.5 Conclusion

The Spectrogel® type-C was efficiently used in the uptake of BPA from aqueous media in a dynamic adsorption system. The characterization techniques evidenced that there were no substantial changes to the densities and porosity of the adsorbent after the adsorption. Even though the breakthrough curves did not attain maximum saturation and the heights of mass transfer were long, the BPA removal percentages were satisfactory. Under the conditions of 0.6 mL.min⁻¹ and 0.2 mmol.g⁻¹, the system obtained the highest removal (95%), as well as greater breakthrough and exhaustion adsorption capacities (0.04 and 0.21 mmol.g⁻¹, respectively). The modified dose response model proposed by Yan et al. better described the experimental data, however, the DualSD model also provided good fitting to most breakthrough curves. The NaOH solution presented a suitable desorption capacity, but the regeneration study showed that the organoclay became unviable as of the second cycle. Furthermore, the DFT-based calculations indicated that the BPA molecule is more stable and less reactive than two other common emerging micro contaminants. Altogether, the Spectrogel® type-C seems to be a promising adsorbent for the removal of BPA from aqueous solutions. Therefore, further analysis at lower concentrations, tests of regeneration methods and application of larger scales should be considered for future studies.

Acknowledgements

The authors thank the financial support provided by Research Supporting Foundation of the State of São Paulo (FAPESP, grants n°. 2020/16004-9 and 2019/11353-8), the Brazilian National Research Council (CNPq, grants n°. 406193/2018-5 and 308046/2019-6), and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES, Financial code – 001). We are also grateful to the SpectroChem Company for donating the clay and to CENAPAD SP for the support.

APPENDIX 5A. Supplementary file

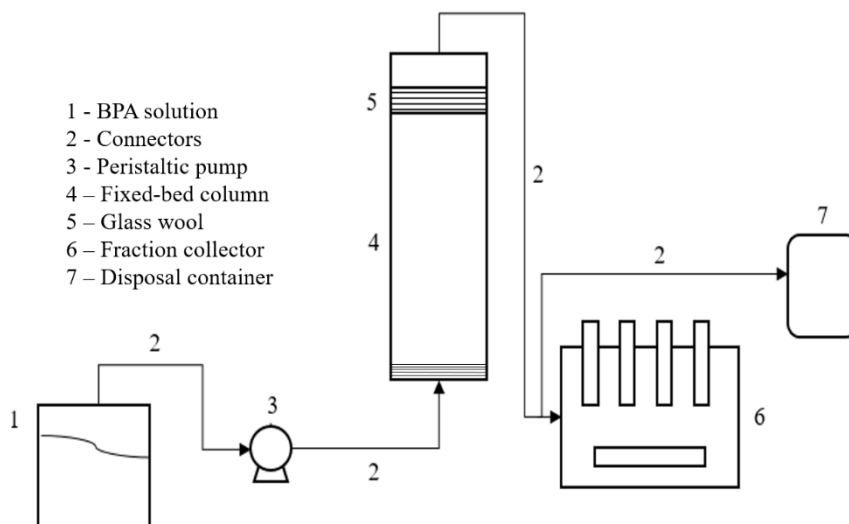
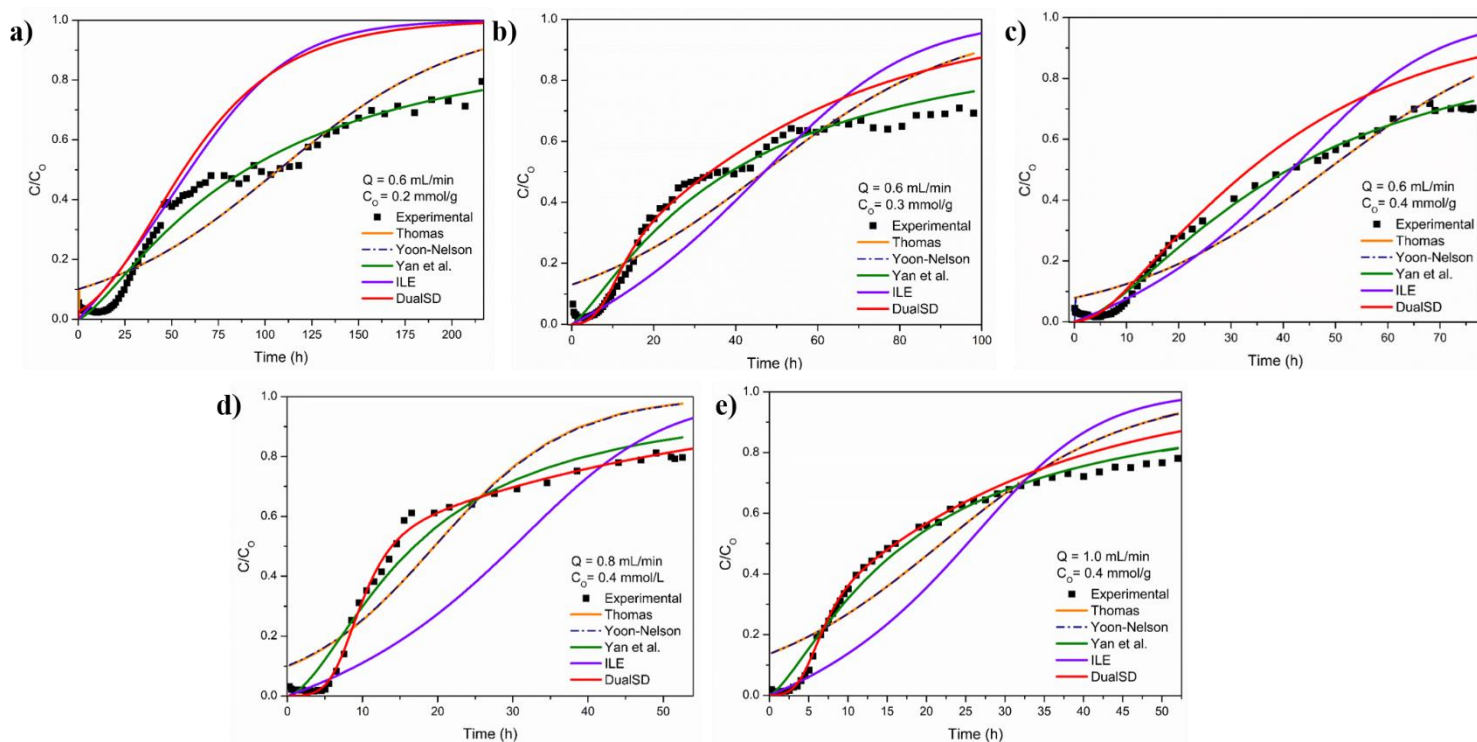
Figure 5.1S Fixed bed setup design.

Figure 5.2S Adjustments of Thomas, Yoon-Nelson, Yan et al., ILE and DualSD models for all the evaluated systems a) $Q = 0.6$ mL/min and $C_o = 0.2$ mmol/g; b) $Q = 0.6$ mL/min and $C_o = 0.3$ mmol/g; c) $Q = 0.6$ mL/min and $C_o = 0.4$ mmol/g; d) $Q = 0.8$ mL/min and $C_o = 0.4$ mmol/g and e) $Q = 1.0$ mL/min and $C_o = 0.4$ mmol/g.



Q C _o	Times (h)				
	0.6 0.4	0.8 0.4	1.0 0.4	0.6 0.3	0.6 0.2
	0.03	0.25	0.25	0.25	0.25
	0.17	0.5	0.5	0.5	0.5
	0.33	0.75	0.75	0.75	0.75
	0.5	1	1	1	1
	1	1.5	1.5	1.5	1.5
	1.5	2	2	2	2
	2	2.5	2.5	2.5	2.5
	2.5	3	3	3	3
	3	3.5	3.5	3.5	3.5
	3.5	4	4	4	4
	4	4.5	4.5	4.5	4.5
	4.5	5	5	5	5
	5	5.5	5.5	5.5	5.5
	5.5	6.5	6	6	6
	6	7.5	6.5	6.5	6.5
	6.5	8.5	7	7	7
	7	9.5	7.5	7.5	7.5
	7.5	10.5	8	8	8
	8	11.5	8.5	8.5	8.5
	8.5	12.5	9	9	9
	9	13.5	9.5	9.5	9.5
	9.5	14.5	10	10	10
	10	15.5	11	11	11
	11	16.5	12	12	12
	12	19.5	13	13	13
	13	21.5	14	14	14
	14	24.5	15	15	15
	15	27.5	16	16	16
	16	30.5	17	17	17
	17	34.5	18	18	18
	18	38.5	19	19	19
	19	44	20	20	20
	20.52	47	21.5	21.5	21.5
	22.52	49	23	23	23
	24.52	51	24.5	24.5	24.5
	30.52	51.5	26	26	26
	34.52	52.5	27.5	27.5	27.5
	38.52	-	29	29	29
	42.52	-	30.5	30.5	30.5
	46.52	-	32	32	32
	48	-	34	33.5	34
	50	-	36	35.5	36
	52	-	38	37.5	38
	55	-	40	39.5	40
	58	-	42	41.5	42
	61	-	44	43.5	44
	65	-	46	45.5	46
	68	-	48	47.5	48
	69	-	50	49.5	50
	72	-	52	51.5	52
	74	-	54	53.5	54
	74.5	-	56	55.5	56

75	-	58	57.5	58
-	-	60	59.5	60
-	-	63	61.5	62
-	-	66	64.5	65
-	-	69	67.5	68
-	-	72	70.5	71
-	-	-	73.5	74
-	-	-	77	78
-	-	-	80.5	82
-	-	-	84	86
-	-	-	87.5	90
-	-	-	91	94
-	-	-	94.5	98
-	-	-	98	103
-	-	-	-	108
-	-	-	-	113
-	-	-	-	118
-	-	-	-	123
-	-	-	-	128
-	-	-	-	133
-	-	-	-	138
-	-	-	-	143
-	-	-	-	150
-	-	-	-	157
-	-	-	-	164
-	-	-	-	171
-	-	-	-	180
-	-	-	-	189
-	-	-	-	198
-	-	-	-	207
-	-	-	-	216

Table 5.1S Times in which the samples were collected during the fixed-bed adsorption assays

Adsorbent	Q (mL/min)	C _o (mg/L)	H (cm)	t _b (min)	t _e (min)	K _{Th} (mL/mg.min)	q _{th} (mg/g)	R ²	References
Spectrogel type-C	1.0	91.32	10	244	2762	0.0154	37.89	0.871	This work ^a
	0.8	91.32	10	343	2942	0.0206	28.63	0.874	
	0.6	91.32	10	540	4443	0.0459	51.36	0.933	
	0.6	68.49	10	428	5253	0.0488	39.04	0.839	
	0.6	45.66	10	1158	9423	0.0074	56.16	0.857	
Amine-Modified Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes	3	20	2	-	-	0.8	15.49	0.957	[66]
	3	20	1	-	-	0.7	12.84	0.988	
Granular activated carbon	-	0.002	16	-	7200	25.83	0.082	0.888	[67]
Biochar	1	0.2	10	9072	19722	1.82	22.65	0.927	[68]
Amine functionalized and Fe ₂ O ₃ incorporated activated carbon	3	20	0.5	-	-	0.006884	0.797	0.98	[69]
	2	20	2	-	-	0.00045	19.78	0.96	
Amberlite XAD-7 resin	2	20	1	-	480	0.000496	26.89	0.91	[70]
	3	20	1	110	330	0.000671	18.50	0.94	

^a The units K_{Th} and q_{Th} were changed to provide a basis of comparison.

Table 5.2S Operational parameters of fixed-bed BPA adsorption with different adsorbents and their calculated Thomas rate constant and adsorption capacity.

Bond	Type	Length (Å)
1	H-C	1.09378
2	H-C	1.08508
3	H-C	1.08426
4	H-C	1.08627
5	H-C	1.08836
6	H-C	1.09515
7	C-H	1.09376
8	C-C	1.54777
9	C-C	1.38887
10	C-C	1.39974
11	C-C	1.40671
12	C-C	1.39801
13	C-C	1.39831
14	C-C	1.39468
15	H-O	0.96614
16	O-C	1.3683
17	O-H	0.96614
18	C-C	1.39465
19	C-C	1.54192
20	C-C	1.40668
21	C-C	1.54192
22	C-C	1.54777
23	C-C	1.39827
24	C-O	1.3683
25	C-C	1.39971
26	C-C	1.39805
27	C-H	1.08836
28	C-H	1.08426
29	C-C	1.3889
30	C-H	1.08627
31	C-H	0
32	H-C	1.09376
33	C-H	1.09515
34	C-H	1.09378
35	C-H	1.07
36	C-H	1.07
37	C-H	1.07
38	C-H	1.07

Table 5.3S Bond lengths of optimized BPA molecule.

References

- [1] G.M. Cooke, R. Mehta, Regulatory Considerations for Endocrine Disrupters in Food, in: *Endocr. Disrupt. Hum. Heal.*, Elsevier Inc., 2015: pp. 301–318. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801139-3.00017-X>.
- [2] K. Chou, Endocrine system, in: *Encycl. Toxicol.*, Elsevier, 2005: pp. 170–174. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00366-5>.
- [3] C.M. Rocheleau, C.Y. Johnson, C.C. Lawson, E.A. Whelan, Risk Assessment Studies: Epidemiology, in: *Compr. Toxicol. Third Ed.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 414–425. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.10928-6>.
- [4] Y. Ma, H. Liu, J. Wu, L. Yuan, Y. Wang, X. Du, R. Wang, P.W. Marwa, P. Petlulu, X. Chen, H. Zhang, The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms, *Environ. Res.* 176 (2019) 108575. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108575>.
- [5] J.R. De Andrade, M.G.C. Da Silva, M.L. Gimenes, M.G.A. Vieira, Performance of organoclay in adsorptive uptake of antihypertensive losartan potassium: A comparative batch study using micro-grain activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103562. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103562>.
- [6] M.F. Oliveira, V.M. De Souza, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed-Bed Adsorption of Caffeine onto Thermally Modified Verde-lodo Bentonite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 17480–17487. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03734>.
- [7] W.T. Vieira, M.B. de Farias, M.P. Spaolonzi, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 1113–1143. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>.
- [8] A. Negrea, M. Mihailescu, G. Mosoarca, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, V. Minzatu, Estimation on fixed-bed column parameters of breakthrough behaviors for gold recovery by adsorption onto modified/functionalized amberlite xad7, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186868>.
- [9] H. Patel, Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Appl. Water Sci.* 9 (2019) 3. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>.
- [10] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, *SpringerBriefs in Molecular Science - Green Chemistry for Sustainability: Ultrasound Technology in Green Chemistry*, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-2409-9>.
- [11] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.
- [12] R. Antonelli, G.R.P. Malpass, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed-Bed Adsorption of Ciprofloxacin onto Bentonite Clay: Characterization, Mathematical Modeling, and DFT-Based Calculations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 4030–4040. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05700>.

- [13] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water, *Chemosphere*. 107 (2014) 249–256.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.050>.
- [14] L.F. Lima, G.C. Silva, M.G.A. Vieira, Fluid-dynamic Study of Benzene Adsorption from Liquid Phase by Commercial Organoclay, in: S. Pierucci, J.J. Klemeš, L. Piazza, S. Bakalis (Eds.), *Chem. Eng. Trans.*, 2017. www.aidic.it/cet (accessed March 25, 2021).
- [15] J.R. de Andrade, M.F. Oliveira, R.L.S. Canevesi, R. Landers, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors, *J. Mol. Liq.* 312 (2020) 113427.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113427>.
- [16] A.B. Hernández-Abreu, S. Álvarez-Torrellas, V.I. Águeda, M. Larriba, J.A. Delgado, P.A. Calvo, J. García, New insights from modelling and estimation of mass transfer parameters in fixed-bed adsorption of Bisphenol A onto carbon materials, *J. Contam. Hydrol.* 228 (2020) 103566.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103566>.
- [17] D. Bhatia, D. Datta, Removal of Bisphenol-A Using Amine-Modified Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes: Batch and Column Studies, *J. Chem. Eng. Data*. 64 (2019) 2877–2887. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00240>.
- [18] V. Yonten, M. Ince, M. Tanyol, N. Yildirim, Adsorption of bisphenol A from aqueous solutions by *Pleurotus eryngii* immobilized on Amberlite XAD-4 using as a new adsorbent, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 22362–22369.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1130659>.
- [19] E. Dovi, A.A. Aryee, A.N. Kani, F. Mzee Mpatani, J. Li, Z. Li, L. Qu, R. Han, Fixed-bed Adsorption of Congo red dye and Bisphenol A from solution onto surfactant modified walnut shell, n.d.
- [20] Z. Fang, Y. Hu, X. Wu, Y. Qin, J. Cheng, Y. Chen, P. Tan, H. Li, A novel magnesium ascorbyl phosphate graphene-based monolith and its superior adsorption capability for bisphenol A, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 948–956.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.067>.
- [21] J. Gañán-Gómez, A. Macías-García, M.A. Díaz-Díez, C. González-García, E. Sabio-Rey, Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5976–5979.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.011>.
- [22] A. Tursi, E. Chatzisyneon, F. Chidichimo, A. Beneduci, G. Chidichimo, Removal of Endocrine Disrupting Chemicals from Water: Adsorption of Bisphenol-A by Biobased Hydrophobic Functionalized Cellulose, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 15 (2018) 2419. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112419>.
- [23] H.C. Thomas, Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664–1666.
- [24] Z. Xu, J.G. Cai, B.C. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in

- aqueous systems, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 14 (2013) 155–176.
<https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>.
- [25] R.F. do Nascimento, A.C.A. de Lima, C.B. Vidal, D. de Q. Melo, G.S.C. Raulino, *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Imprensa universitária - UFC, Fortaleza, 2014.
- [26] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *Am. Industrial Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509–516.
- [27] G. Yan, T. Viraraghavan, M.A. Chen, New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column, *Adsorpt. Sci. Technol.* 19 (2001) 25–43.
- [28] D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Arsenic removal in an iron oxide-coated fungal biomass column: Analysis of breakthrough curves, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2067–2071. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.023>.
- [29] J. Georgin, D. Franco, F.C. Drumm, P. Grassi, M.S. Netto, D. Allasia, G.L. Dotto, Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*cereus jamacaru*) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions, *Powder Technol.* 364 (2020) 584–592.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.064>.
- [30] J.T. Edward, Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation, *J. Chem. Educ.* 47 (1970) 261–270. <https://doi.org/10.1021/ed047p261>.
- [31] A.C. Vieira Coelho, P.D.S. Santos, H.D.S. Santos, Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades, *Quim. Nova.* 30 (2007) 146–152.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100026>.
- [32] L.B. De Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Díaz, Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques, *Cerâmica.* 54 (2008) 213–226. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000200012>.
- [33] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* (2015) aop.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [34] D.D.C.A. Speridião, O.A.A. dos Santos, A.F. de Almeida Neto, M.G.A. Vieira, Characterization of spectrogel organoclay used to adsorption of petroleum derivatives, in: *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2014: pp. 558–563. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.798-799.558>.
- [35] F. Manzotti De Souza, A.M. Lazzarin, M. Gurgel, A. Vieira, O. Aparecida, A. Dos Santos, Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study on atrazine adsorption in organophilic clay, (2018). <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22767>.
- [36] H.J. Haugen, S. Bertoldi, Characterization of morphology-3D and porous structure, in: *Charact. Polym. Biomater.*, Elsevier, 2017: pp. 21–53.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00002-9>.
- [37] H. Giesche, Mercury porosimetry: A general (practical) overview, in: *Part. Part.*

- Syst. Charact., 2006: pp. 9–19. <https://doi.org/10.1002/ppsc.200601009>.
- [38] K. Ortiz-Martínez, P. Reddy, W.A. Cabrera-Lafaurie, F.R. Román, A.J. Hernández-Maldonado, Single and multi-component adsorptive removal of bisphenol A and 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions with transition metal modified inorganic-organic pillared clay composites: Effect of pH and presence of humic acid, *J. Hazard. Mater.* 312 (2016) 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.073>.
 - [39] L.F. Lima, J.R. De Andrade, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed Bed Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Contaminants from Monocomponent and Multicomponent Solutions Using a Commercial Organoclay, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 6326–6336. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00173>.
 - [40] E. Dovi, A.A. Aryee, A.N. Kani, F. Mzee Mpatani, J. Li, Z. Li, L. Qu, R. Han, Fixed-bed Adsorption of Congo red dye and Bisphenol A from solution onto surfactant modified walnut shell, 2021. <https://doi.org/10.21203/RS.3.RS-243098/V1>.
 - [41] M. Lezehari, M. Baudu, O. Bouras, J.P. Basly, Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads, *J. Colloid Interface Sci.* 379 (2012) 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.054>.
 - [42] P. da L. Mesquita, C.R. Souza, N.T.G. Santos, S.D.F. Rocha, Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electrodialysis concentrate produced by petroleum refinery, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 39 (2018) 1544–1556. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1332691>.
 - [43] R. Antonelli, F.R. Martins, G.R.P. Malpass, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Ofloxacin adsorption by calcined Verde-lodo bentonite clay: Batch and fixed bed system evaluation, *J. Mol. Liq.* 315 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113718>.
 - [44] I.C.C. Mantovaneli, E.C. Ferretti, M.R. Simões, C. Ferreira Da Silva, The effect of temperature and flow rate on the clarification of the aqueous stevia-extract in a fixed-bed column with zeolites, 2004.
 - [45] G.S. Maia, J.R. de Andrade, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Powder Technol.* 345 (2019) 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.097>.
 - [46] S.K.F. Stofela, A.F. de Almeida Neto, M.L. Gimenes, M.G.A. Vieira, Adsorption of toluene into commercial organoclay in liquid phase: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Can. J. Chem. Eng.* 93 (2015) 998–1008. <https://doi.org/10.1002/cjce.22174>.
 - [47] K.H. Chu, Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model, *Chem. Eng. J.* 380 (2020) 122513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513>.
 - [48] A. Katsigiannis, C. Noutsopoulos, J. Mantziaras, M. Gioldasi, Removal of

- emerging pollutants through Granular Activated Carbon, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.109>.
- [49] M.R. Hartono, A. Kushmaro, R.S. Marks, X. Chen, Calcium-alginate/carbon nanotubes/TiO₂ composite beads for removal of bisphenol A, *Water Sci. Technol.* 74 (2016) 1585–1593. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.354>.
- [50] D. Bhatia, S. Batra, D. Datta, Amine functionalized and Fe₃O₄ incorporated activated carbon for bisphenol-A separation, *Water Sci. Technol.* 79 (2019) 1755–1765. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.175>.
- [51] S. Batra, D. Datta, N. Sai Beesabathuni, N. Kanjolia, S. Saha, Adsorption of Bisphenol-A from aqueous solution using amberlite XAD-7 impregnated with aliquat 336: Batch, column, and design studies, *Process Saf. Environ. Prot.* 122 (2019) 232–246. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.005>.
- [52] M. Vakili, A. Mojiri, T. Kindaichi, G. Cagnetta, J. Yuan, B. Wang, A.S. Giwa, Cross-linked chitosan/zeolite as a fixed-bed column for organic micropollutants removal from aqueous solution, optimization with RSM and artificial neural network, *J. Environ. Manage.* 250 (2019) 109434. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109434>.
- [53] Momina, Mohammad Shahadat, Suzylawati Isamil, Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review, *RSC Adv.* 8 (2018) 24571–24587. <https://doi.org/10.1039/C8RA04290J>.
- [54] N. Vlasopoulos, F.A. Memon, D. Butler, R. Murphy, Life cycle assessment of wastewater treatment technologies treating petroleum process waters, *Sci. Total Environ.* 367 (2006) 58–70. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2006.03.007>.
- [55] X.H. Li, X.H. Hou, X. Zhang, Z.X. Yuan, A review on development of adsorption cooling - Novel beds and advanced cycles, *Energy Convers. Manag.* 94 (2015) 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.076>.
- [56] M. Cantuaria, E. Nascimento, A. Neto, O. Dos Santos, M. Vieira, Removal and recovery of silver by dynamic adsorption on bentonite clay using a fixed-bed column system, in: *Adsorpt. Sci. Technol.*, Multi-Science Publishing Co. Ltd, 2015: pp. 91–103. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.2.91>.
- [57] E.D. de Freitas, H.J. de Almeida, A.F. de Almeida Neto, M.G.A. Vieira, Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column, *J. Clean. Prod.* 171 (2018) 613–621. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.036>.
- [58] P. Djomgoue, E.D. Woumfo, A.L. Kammoe, J.M. Siewe, D. Njopwouo, Efficiency and chemical recycling capability of magnetite-rich clay towards Eriochrome Black T remediation in the fixed-bed system, [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/09593330.2014.944938](http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2014.944938). 36 (2014) 281–292. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.944938>.
- [59] J.R. De Andrade, M.F. Oliveira, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 3103–3127. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137>.

- [60] R. Hsissou, S. Abbout, A. Berisha, M. Berradi, M. Assouag, N. Hajjaji, A. Elharfi, Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution, *J. Mol. Struct.* 1182 (2019) 340–351. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.030>.
- [61] Reenu, Vikas, Exploring the role of quantum chemical descriptors in modeling acute toxicity of diverse chemicals to *Daphnia magna*, *J. Mol. Graph. Model.* 61 (2015) 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.jmngm.2015.06.009>.
- [62] W.T. Vieira, M.D. Bispo, S. De Melo Farias, A.D.S.V. De Almeida, T.L. Da Silva, M.G.A. Vieira, J.I. Soletti, T.L. Balliano, Activated carbon from macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for removal of atrazine: Experimental and theoretical investigation using descriptors based on DFT, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105155. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105155>.
- [63] T.N.V. de Souza, S.M.L. de Carvalho, M.G.A. Vieira, M.G.C. da Silva, D. do S.B. Brasil, Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 662–670. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.087>.
- [64] C.P. Okoli, Q.J. Guo, G.O. Adewuyi, Application of quantum descriptors for predicting adsorption performance of starch and cyclodextrin adsorbents, *Carbohydr. Polym.* 101 (2014) 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.065>.
- [65] S. Suganthi, P. Balu, V. Sathyanarayanamoorthi, V. Kannappan, M.G.M. Kamil, R. Kumar, Structural analysis and investigation of molecular properties of Cefpodoxime acid, a third generation antibiotic, *J. Mol. Struct.* 1108 (2016) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.069>.
- [66] D. Bhatia, D. Datta, Removal of Bisphenol-A Using Amine-Modified Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes: Batch and Column Studies, *J. Chem. Eng. Data.* 64 (2019) 2877–2887. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00240>.
- [67] A. Katsigiannis, C. Noutsopoulos, J. Mantziaras, M. Gioldasi, Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.109>.
- [68] L. Lu, B. Chen, Enhanced bisphenol A removal from stormwater in biochar-amended biofilters: Combined with batch sorption and fixed-bed column studies, *Environ. Pollut.* 243 (2018) 1539–1549. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.097>.
- [69] D. Bhatia, S. Batra, D. Datta, Amine functionalized and Fe₃O₄ incorporated activated carbon for bisphenol-A separation, *Water Sci. Technol.* 79 (2019) 1755–1765. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.175>.
- [70] S. Batra, D. Datta, N. Sai Beesabathuni, N. Kanjolia, S. Saha, Adsorption of Bisphenol-A from aqueous solution using amberlite XAD-7 impregnated with aliquat 336: Batch, column, and design studies, *Process Saf. Environ. Prot.* 122 (2019) 232–246. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.005>.

6. Discussão Geral

A crescente preocupação a respeito da contaminação de corpos hídricos por contaminantes emergentes tem incentivado a busca por tecnologias de remoção avançadas que possam ser incorporadas ao processo de tratamento de água e efluentes como métodos de polimento. O bisfenol A é um composto sintético presente em uma ampla gama de produtos de uso diário, de forma que sua presença já se tornou ubíqua ao ambiente. A gravidade de seu extenso alcance está associada ao potencial de desregulação endócrina desse composto que pode desencadear danos irreparáveis à saúde humana e animal. Nesse sentido, este trabalho foi proposto com o objetivo de avaliar o potencial da adsorção como tecnologia de tratamento terciário, visando uma remoção adequada do bisfenol A de meios aquosos.

Para tanto, a definição do material adsorvente é de suma importância. De forma geral, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado industrialmente, contudo seu alto valor de produção e as dificuldades atreladas a regeneração limitam seu amplo uso. Portanto, no Capítulo 3 foi realizado o estudo de testes exploratórios de afinidade com diversos bio/adsorventes brasileiros como argilas, resíduos de alga marrom e blendas de sericina e alginato. Essa avaliação foi feita para determinar a viabilidade do processo com materiais alternativos de baixo custo e estabelecer o melhor sistema (bisfenol A e adsorvente) para a sequência de testes adsorptivos. A argila do tipo bentonita organofílica, Spectrogel tipo-C, que já foi aplicada para a remoção de fármacos em estudos conduzidos no LEA/LEPA na FEQ/Unicamp, apresentou o melhor desempenho nas condições avaliadas nesse trabalho, com remoção média 88% de BPA e capacidade adsorptiva de 0,010 mmol/g. Assim, a essa argila foi empregada nos demais estudos de adsorção em banho finito e leito fixo.

No que concerne o processo de adsorção, o pH é uma das variáveis mais importantes. A remoção do BPA está condicionada a densidade de carga da argila e a carga do composto, fatores diretamente influenciados pelo pH. A adsorção manteve-se aproximadamente constante entre valores de pH 5 e 8, faixa na qual a molécula de BPA é neutra, e demonstrou uma queda com o início da sua desprotonação. Esse comportamento foi observado anteriormente em outros estudos sobre a adsorção do BPA como discutido na seção 4.3.2. À vista disso, os experimentos seguintes foram conduzidos em pH natural. De forma similar, os parâmetros operacionais também exercem grande influência no desempenho da remoção do contaminante, por isso a realização de planejamento

experimental é de grande relevância. Neste trabalho, a otimização dos principais fatores foi realizada através de delineamento composto central rotacional, com o auxílio de superfícies de respostas. Foi observado na seção 4.3.3 que a dosagem de adsorvente, que apresentou efeito antagônico, obteve o maior impacto na capacidade adsortiva, seguida da concentração inicial da solução, cujo efeito foi sinérgico. Portanto, menores quantidades de massa e maiores concentrações proporcionaram melhores resultados. Já o diâmetro da partícula não influenciou as respostas do sistema dentro das condições avaliadas e foi selecionado visando a um melhor desempenho no estudo dinâmico de leito fixo. Assim, essas seções serviram como base para determinar as condições dos ensaios subsequentes.

O estudo em banho finito revelou um processo de adsorção relativamente lento, mas ainda dentro dos padrões de estudos presentes na literatura, como exposto no Capítulo 4, regido por mais de um mecanismo de adsorção. O bom ajuste aos dados experimentais pelo modelo de cinético de pseudossegunda ordem é um indicativo de que a quimissorção tem grande participação no processo. Por meio da avaliação cinética, foi ainda possível indicar que a transferência de massa em filme externo foi predominante na adsorção de BPA pela Spectrogel tipo-C. As isotermas de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, por sua vez, descreveram satisfatoriamente os dados experimentais do equilíbrio, indicando a ocorrência de adsorção em multicamada em uma superfície energeticamente heterogênea, o que foi corroborado pela análise termodinâmica com obtenção do calor isostérico. Além da natureza química do processo, os dados do equilíbrio sugerem a também participação de mecanismos de adsorção física. Diversos mecanismos podem estar envolvidos como as interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio entre os grupos fenol do BPA e o Si-O da argila, entretanto as interações hidrofóbicas parecem ser o mecanismo dominante. A superfície organofilizada da argila age como uma fase de partição e atua como uma importante força motriz para a adsorção do BPA. Por fim, o estudo termodinâmico revelou um processo endotérmico favorável, comportamento semelhante envolvendo tanto a adsorção de BPA em outros adsorventes, como remoção de outros adsorbatos pela argila Spectrogel tipo-C, como discutido na seção 4.3.5.

Em relação à estrutura da Spectrogel tipo-C, a argila foi classificada como montmorillonita com a presença de mica e quartzo a partir da técnica de DRX. Picos característicos de argilas montmorillonita também foram identificados pela análise de

FTIR. As análises de picnometria à gás Hélio, porosimetria de mercúrio e fissisorção de nitrogênio, indicam que argila tem uma superfície irregular e pouco porosa, o que foi verificado também através das micrografias. Foi constatada também a baixa área superficial, e o baixo volume de micro e mesoporos no adsorvente. A análise de EDX indicou que o sal usado na organofilização, presente nas camadas interlamelares, é removido para a adsorção do BPA.

O estudo da adsorção dinâmica do BPA em leito fixo empacotado com Spectrogel tipo-C foi discutido no Capítulo 5, a fim de avaliar a influência da vazão e da concentração na transferência de massa e nos parâmetros de eficiência da coluna. Foi observado que a máxima saturação não foi atingida em nenhum dos sistemas avaliados, ainda assim, a porcentagem de remoção do BPA até o ponto de ruptura foi eficiente. Através da curva de ruptura do sistema realizado em valores de concentração e vazão mais baixos, foi perceptível a existência de dois estágios diferentes de ruptura e de saturação, sugerindo a formação de multicamadas. Esse comportamento está de acordo com os resultados do estudo em banho finito. A condição de melhor desempenho de adsorção foi a de 0,6 mL/min e 0,2 mmol/L; os respectivos parâmetros de eficiência estão resumidos na Tabela 6.1. A capacidade de remoção nessa condição se aproxima da capacidade de adsorção determinada no estudo de banho finito (0,2443 mmol/g).

Tabela 6.1 Parâmetros experimentais obtidos na condição de 0,6 mL/min e 0,2 mmol/g.

Parâmetros	Bisfenol A
Tempo de ruptura (h)	19,298
Tempo de saturação (h)	157,06
Quantidade removida até o ponto de ruptura (mmol/g)	0,042
Quantidade removida até o ponto de saturação (mmol/g)	0,215
Remoção até o ponto de ruptura (%)	95,32
Altura da zona de transferência de massa (cm)	8,1

O modelo matemático proposto por Yan et al. melhor descreveu os dados experimentais das curvas de ruptura, de forma que seus parâmetros podem ser utilizados em futuros estudos de adsorção em maior escala. A eficiência na remoção do bisfenol A até o ponto de ruptura é indicativo que a Spectrogel tipo-C é um adsorvente propício para adsorção desse contaminante em leito fixo e futuras análises em concentrações mais baixas, próximas àsquelas encontradas no ambiente. Entretanto, o elevado valor da altura

da zona de transferência de massa reflete que a coluna não está sendo aproveitada da melhor forma devido a problemas difusionais que podem ser atribuídos à resistência à transferência de massa. Esse comportamento pode ser corroborado pelos resultados do estudo cinético que indicaram que a transferência de massa em filme externo foi predominante durante o processo. Portanto, testes futuros com parâmetros otimizados da coluna são necessários.

O tempo de vida útil da coluna e a capacidade de regeneração da argila foram avaliados através de ciclos de adsorção/dessorção. A escolha do melhor eluente foi realizado em um estudo de banho finito, discutido na seção 4.3.8. Dentre as soluções avaliadas, a de NaOH (0,1 mmol/L) apresentou melhor capacidade de eluição (~77,8%) e foi selecionada para a subsequente análise de ciclos na coluna de leito-fixo. O primeiro ciclo de adsorção foi realizado na melhor condição determinada nos testes anteriores (0,6 mL/min e 0,2 mmol/L) e obteve uma remoção de 64%. Foi possível nestas condições a realização de dois ciclos de adsorção/dessorção. A compactação do leito, que acarretou um aumento na resistência à transferência de massa e diminuição expressiva da vazão no leito prejudicou a continuação dos ciclos. Como a remoção em banho finito apresentou boa eficiência, a investigação de ciclos em outras condições operacionais pode ser uma alternativa. Outras tecnologias de regeneração como a degradação oxidativa ou biológica são alternativas à regeneração química, contudo esses processos elevam os custos do processo. A diminuição na capacidade de remoção da argila pode também ser atribuída à remoção do sal utilizado na funcionalização da argila durante a adsorção no leito, conforme detectado em análise de EDX. Nesse contexto, a disposição e a compra da argila apresentam-se como uma boa alternativa devido ao preço mais acessível.

A seção 5.4.6 discorre sobre a modelagem molecular do contaminante bisfenol A, que foi realizada a fim de investigar características que possam elucidar o processo de adsorção. O curto intervalo entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO sugerem que o BPA é um eletrófilo. Com base nos descritores químicos calculados, foi possível inferir que a molécula de BPA é mais estável, mais “dura” e um eletrófilo mais fraco do que a losartana potássica e o diclofenaco de sódio, fármacos que também tiveram sua adsorção pela Spectrogel tipo-C avaliadas em estudos do mesmo grupo de pesquisa no qual esse trabalho está inserido. Essas características sugerem que a adsorção dos fármacos pode ser mais favorável do que a do BPA. Contudo, a modelagem molecular é uma ferramenta

adicional para o entendimento do processo. Para uma comparação mais embasada, testes adsorptivos em condições semelhantes são necessários.

Em suma, apesar de adversidades relacionadas à resistência à transferência de massa no leito fixo e à regeneração da argila, a utilização da Spectrogel tipo-C para a remoção do contaminante emergente bisfenol A de meios aquosos mostrou-se viável e promissora.

7. Conclusões e perspectivas futuras

A presente Dissertação de Mestrado demonstrou que a adsorção utilizando a argila organofílica Spectrogel tipo-C como adsorvente de baixo custo é um processo viável e promissor para a remoção de bisfenol A de meios aquosos. De forma geral, foi possível verificar as principais características e os possíveis mecanismos de adsorção de BPA pela Spectrogel tipo-C, além de identificar os desafios acerca do processo. Assim sendo, os resultados desse trabalho podem servir de base para pesquisas mais aprofundadas e aplicações futuras em situações reais. Dentre as principais conclusões do trabalho, destacam-se:

- A dosagem de 0,064 g/50 mL e o diâmetro da partícula 0,855 mm foram as melhores condições para o processo. Entre os valores de 5 e 8, o pH inicial não teve influência significativa na porcentagem de remoção;
- O estudo em banho finito revelou uma capacidade máxima de adsorção de 0,283 mmol/g a 25°C e 0,406 mmol/g a 55°C. O perfil cinético foi bem descrito pelo modelo de pseudossegunda ordem, enquanto que os dados de equilíbrio foram bem representados pelas isothermas de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich, indicando uma adsorção multicamadas em uma superfície energeticamente heterogênea. A transferência de massa em filme externo foi a etapa limitante do processo. Termodinamicamente, o processo se mostrou endotérmico e espontâneo;
- A série de caracterizações identificou a argila como montmorillonita de superfície irregular, com baixa área superficial e baixo volume de micro e mesoporos;
- A adsorção dinâmica em leito revelou que a saturação máxima não foi alcançada em nenhum dos sistemas avaliados, porém as taxas de remoção atingidas até o ponto de ruptura foram satisfatórias (91,11 - 95,32%);
- A maior capacidade de remoção até o ponto de saturação foi identificada no sistema de menor vazão volumétrica (0,6 mL/min) e menor concentração (0,2 mmol/g). Nessa condição, foi percebida a formação de multicamadas. O modelo de Yan et al. apresentou melhor ajuste aos dados experimentais das curvas de ruptura;
- Apesar dos valores satisfatórios de porcentagem de remoção na adsorção em leito fixo, os altos valores de zona de transferência de massa indicam a presença de problemas de resistência difusional;

- Solução de NaOH foi avaliada como o melhor eluente dentre os reagentes testados, proporcionando 77,8% de remoção de BPA em banho finito. O eluente foi usado em ciclos de adsorção/dessorção em leito fixo para avaliação da vida útil da coluna. Foi possível o reuso da argila em dois ciclos;
- Descritores moleculares químicos calculados baseado na teoria DFT, classificaram a molécula como eletrófilo. O BPA apresenta menor reatividade do que outros contaminantes emergentes como o diclofenaco de sódio e a losartana potássica.

Diante do exposto, para dar continuidade às pesquisa relacionadas a remoção de BPA de meios aquosos, sugere-se:

- Avaliação de adsorção em sistemas sintéticos multicomponentes, contendo outros compostos orgânicos e íons simultaneamente,
- Avaliação da performance de adsorção em efluentes reais;
- Estudos de outras formas de regeneração como ciclos em banho finito; processos oxidativos e biodegradação;
- Realização de testes em coluna de leito fixo encamisadas, visando alcançar capacidades adsorptivas e porcentagens de remoção otimizadas;
- Realização de estudos em maior escala tendo em vista a aplicação industrial.

8. Produção científica gerada no período

Publicações em periódicos internacionais indexados

Removal of endocrine disruptors in Waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review

Autores: Wedja Timóteo Vieira, Marina Barbosa de Farias, Marcela Pires Spaolonzi, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Environmental Chemistry Letters, v.18, p. 1113-1143, 2020.

DOI: 10.1007/s10311-020-01000-1

Endocrine-disrupting compounds: occurrence, detection methods, effects and promising treatment pathways – A critical review

Autores: Wedja Timóteo Vieira, Marina Barbosa de Farias, Marcela Pires Spaolonzi, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Journal of Environmental Chemical Engineering, v.9, n.1, p. 104558, 2021.

DOI: 10.1016/j.jece.2020.104558

Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media – A critical report

Autores: Wedja Timóteo Vieira, Marina Barbosa de Farias, Marcela Pires Spaolonzi, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Journal of Environmental Chemical Engineering, v.9, n.4, p. 105748, 2021.

DOI: 10.1016/j.jece.2021.105748

Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors

Autores: Marina Barbosa de Farias, Marcela Pires Spaolonzi, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Journal of Environmental Chemical Engineering, v.9, n.5, p. 106103, 2021.

DOI: 10.1016/J.JECE.2021.106103

Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto organoclay: Experimental design, kinetic, equilibrium and thermodynamic study

Autores: Marina Barbosa de Farias, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Powder Technology, v.395, p.695-707, 2022.

DOI: 10.1016/J.POWTEC.2021.10.021

Capítulo de livro

Synthetic and natural clay-based materials applied for the removal of emerging pollutants from aqueous medium

Autores: Marina Barbosa de Farias, Marcela Pires Spaolonzi, Thiago Lopes da Silva, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira

In: *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation*. Elsevier Book (aceito para publicação)

9. Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Agência Nacional de Águas (ANA) - Atlas Esgotos - Despoluição de bacias hidrográficas**. [s.l.: s.n.].

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 149, p. 257–266, 1 Mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: Effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, vol. 21, no. 3, p. 285–294, 1 Jan. 2001. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00212-4).

ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, vol. 1, no. 6, p. 2661–2667, 2007. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>.

ALLARD, P. Bisphenol A. **Biomarkers in Toxicology**. [S. l.: s. n.], 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404630-6.00027-0>.

ALLARD, P.; COLAIÁCOVO, M. P. **Chapter 50 - Bisphenol A**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2011. DOI 10.1016/B978-0-12-382032-7.10050-5. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-382032-7.10050-5>.

ALVES, J. L.; ZANINI, A. E.; SOUZA, M. E. de; NASCIMENTO, M. L. F.; ALVES, J. L.; ZANINI, A. E.; SOUZA, M. E. de; NASCIMENTO, M. L. F. Study of selection and purification of Brazilian bentonite clay by elutriation: a XRF, SEM and Rietveld analysis. **Cerâmica**, vol. 62, no. 361, p. 1–8, Mar. 2016. DOI 10.1590/0366-691320. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132016000100002&lng=en&tlng=en. Accessed on: 23 Apr. 2020.

ANTONELLI, R.; MALPASS, G. R. P.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no. 6, p. 104553, 1 Dec. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>.

ANTONELLI, R.; MALPASS, G. R. P.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Fixed-Bed Adsorption of Ciprofloxacin onto Bentonite Clay: Characterization, Mathematical Modeling, and DFT-Based Calculations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 60, p. 4030–4040, 2021. DOI 10.1021/acs.iecr.0c05700. Available at: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05700>. Accessed on: 21 Apr. 2021.

ANTONELLI, R.; MARTINS, F. R.; MALPASS, G. R. P.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Ofloxacin adsorption by calcined Verde-Iodo bentonite clay: Batch and fixed bed system evaluation. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 315, 1 Oct. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113718>.

- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 97, no. 1–3, p. 219–243, 28 Feb. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
- BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F. K.; LEE, S. M.; JEON, C. Adsorption of bisphenol A using dried rice husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Chemistry for Engineering**, vol. 30, no. 3, p. 316–323, 1 Jun. 2019. DOI 10.14478/ace.2019.1013. Available at: <https://doi.org/10.14478/ace.2019.1013>. Accessed on: 21 Jun. 2021.
- BALLESTEROS-GÓMEZ, A.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. **Journal of Chromatography A**, vol. 1216, no. 3, p. 449–469, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.06.037>.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A. General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. **Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling**, 24 Jul. 2013. DOI 10.5772/51954. Available at: <https://www.intechopen.com/chapters/44496>. Accessed on: 11 Aug. 2021.
- BATRA, S.; DATTA, D.; SAI BEESABATHUNI, N.; KANJOLIA, N.; SAHA, S. Adsorption of Bisphenol-A from aqueous solution using amberlite XAD-7 impregnated with aliquat 336: Batch, column, and design studies. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 122, p. 232–246, 1 Feb. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.005>.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. **Developments in Clay Science**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2013. vol. 5, p. 1–19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>.
- BERGMAN, Å.; HEINDEL, J.; JOBLING, S.; KIDD, K.; ZOELLER, R. T. **State-of-the-science of endocrine disrupting chemicals, 2012**. [S. l.: s. n.], 2012. vol. 211, . <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.03.020>.
- BERNARDO, P. E. M.; NAVAS, S. A.; TIECO, L.; MURATA, F.; ALCÂNTARA, M. R. da S. Bisphenol A: Review on its use in the food packaging, exposure and toxicity. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, vol. 74, no. 1, p. 1–11, 2015. .
- BHATIA, D.; BATRA, S.; DATTA, D. Amine functionalized and Fe₃O₄ incorporated activated carbon for bisphenol-A separation. **Water Science and Technology**, vol. 79, no. 9, p. 1755–1765, 1 May 2019. DOI 10.2166/wst.2019.175. Available at: <http://iwaponline.com/wst/article-pdf/79/9/1755/619477/wst079091755.pdf>. Accessed on: 3 Jun. 2021.
- BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. **Chemosphere**, vol. 168, p. 885–902, 2017. DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.10.121. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.121>.
- BIBI, I.; ICENHOWER, J.; NIAZI, N. K.; NAZ, T.; SHAHID, M.; BASHIR, S. Clay

Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO₂ Sequestration. **Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2016. p. 543–567. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00021-4>.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, vol. 30, no. 3, p. 651–666, 2007. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000300027>.

BILAL, M.; ADEEL, M.; RASHEED, T.; ZHAO, Y.; IQBAL, H. M. N. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. **Environment International**, vol. 124, p. 336–353, 1 Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.011>.

BISFENOL A - ANVISA. 2020. Available at: <http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a>. Accessed on: 30 Apr. 2020.

BISPHENOL A | ANSES - AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE DE L'ALIMENTATION, DE L'ENVIRONNEMENT ET DU TRAVAIL. 2017. Available at: <https://www.anses.fr/en/content/bisphenol>. Accessed on: 20 May 2020.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 69, no. 11, p. 2836–2848, 1 Nov. 1947. <https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, vol. 1, no. C, p. 19–86, 1 Jan. 2006. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0).

BUTT, H.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. [S. l.]: Wiley, 2003. DOI 10.1002/3527602313. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527602313>. Accessed on: 20 May 2020.

CALVET, R. **Adsorption of Organic Chemicals in Soils**. [S. l.: s. n.], 1989.

CANESI, L.; FABBRI, E. Environmental effects of BPA: Focus on aquatic species. **Dose-Response**, vol. 13, no. 3, 1 Jul. 2015. DOI 10.1177/1559325815598304. Available at: <https://pmc/articles/PMC4674185/>. Accessed on: 14 Jun. 2021.

CÁRDENAS, H.; MÜLLER, E. Molecular Simulation of the Adsorption and Diffusion in Cylindrical Nanopores: Effect of Shape and Fluid–Solid Interactions. **Molecules**, vol. 24, no. 3, p. 608, 9 Feb. 2019. DOI 10.3390/molecules24030608. Available at: <http://www.mdpi.com/1420-3049/24/3/608>. Accessed on: 15 May 2020.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M. de; MOTTA SOBRINHO, M. A. da; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, vol. 32, no. 8, p.

2051–2057, 2009. DOI 10.1590/S0100-40422009000800013. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000800013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Accessed on: 22 Mar. 2020.

CHEN, N.; ZHANG, Z.; FENG, C.; SUGIURA, N.; LI, M.; CHEN, R. Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 348, no. 2, p. 579–584, 15 Aug. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.048>.

COHEN, N. C.; BLANEY, J. M.; HUMBLET, C.; GUND, P.; BARRY, D. C. Molecular Modeling Software and Methods for Medicinal Chemistry. **Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 33, no. 3, p. 883–894, 1990. <https://doi.org/10.1021/jm00165a001>.

COMMISSION REGULATION (EU) 2018/ 213. . [S. l.: s. n.], 2018.

CONSONNI, V.; TODESCHINI, R.; PAVAN, M. Structure/response correlations and similarity/diversity analysis by GETAWAY descriptors. 1. Theory of the novel 3D molecular descriptors. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, vol. 42, no. 3, p. 682–692, May 2002. <https://doi.org/10.1021/ci015504a>.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 1998.

CORRALES, J.; KRISTOFKO, L. A.; BAYLOR STEELE, W.; YATES, B. S.; BREED, C. S.; SPENCER WILLIAMS, E.; BROOKS, B. W. Global assessment of bisphenol a in the environment: Review and analysis of its occurrence and bioaccumulation. **Dose-Response**, vol. 13, no. 3, 1 Jul. 2015. DOI 10.1177/1559325815598308. Available at: <http://pmc/articles/PMC4674187/>. Accessed on: 15 Jun. 2021.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, vol. 97, no. 9, p. 1061–1085, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.

CRISTINA DO NASCIMENTO, D.; GURGEL CARLOS DA SILVA, M.; GURGEL ADEODATO VIEIRA, M. Adsorption of propranolol hydrochloride from aqueous solutions onto thermally treated bentonite clay: A complete batch system evaluation. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 337, p. 116442, 1 Sep. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116442>.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 93, no. 1–3, p. 135–224, 8 Oct. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).

DARBRE, P. D. What Are Endocrine Disrupters and Where Are They Found? **Endocrine Disruption and Human Health**. [S. l.: s. n.], 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801139-3.00001-6>.

DE ANDRADE, J. R.; DA SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A. Performance of organoclay in adsorptive uptake of antihypertensive losartan potassium: A comparative batch study using micro-grain activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no. 3, p. 103562, 1 Jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103562>.

DE ANDRADE, J. R.; OLIVEIRA, M. F.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 57, no. 9, p. 3103–3127, 7 Mar. 2018. DOI 10.1021/acs.iecr.7b05137. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.7b05137>. Accessed on: 23 Mar. 2021.

DE ANDRADE, Júlia Resende; OLIVEIRA, M. F.; CANEVESI, R. L. S.; LANDERS, R.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, , p. 113427, 23 May 2020a. DOI 10.1016/j.molliq.2020.113427. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220316792>. Accessed on: 3 Jun. 2020.

DE ANDRADE, Júlia Resende; OLIVEIRA, M. F.; CANEVESI, R. L. S.; LANDERS, R.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 312, p. 113427, 15 Aug. 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113427>.

DE ANDRADE, Júlia Resende; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C.; WANG, S. Oxidative degradation of pharmaceutical losartan potassium with N-doped hierarchical porous carbon and peroxymonosulfate. **Chemical Engineering Journal**, vol. 382, p. 122971, 15 Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122971>.

DE AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, vol. 18, no. 3, p. 187–204, 2013. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Organophilic bentonites based on Argentinean and Brazilian bentonites. Part 1: Influence of intrinsic properties of sodium bentonites on the final properties of organophilic bentonites prepared by solid-liquid and semisolid reactions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 29, no. 3, p. 525–536, Jul. 2012. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000300010>.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Ceramica**, vol. 54, no. 330, p. 213–226, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000200012>.

DE SOUZA, F. M.; DOS SANTOS, O. A. A.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 26, no. 18, p. 18329–18342, 1 Jun. 2019. DOI 10.1007/s11356-019-05196-w. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05196-w>. Accessed on: 24 Mar. 2021.

DE SOUZA, T. N. V.; DE CARVALHO, S. M. L.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C.; BRASIL, D. do S. B. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. **Applied Surface Science**, vol. 448, p. 662–670, 1 Aug. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.087>.

DEEMTER, D.; OLLER, I.; AMAT, A. M.; MALATO, S. Effect of salinity on preconcentration of contaminants of emerging concern by nanofiltration: Application of solar photo-Fenton as a tertiary treatment. **Science of the Total Environment**, vol. 756, p. 143593, 20 Feb. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143593>.

DEHGHANI, M. H.; GHADERMAZI, M.; BHATNAGAR, A.; SADIGHARA, P.; JAHED-KHANI, G.; HEIBATI, B.; MCKAY, G. Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 4, no. 3, p. 2647–2655, 2016. DOI 10.1016/j.jece.2016.05.011. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.011>.

DEY, S.; BANO, F.; MALIK, A. **1. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2019. DOI 10.1016/B978-0-12-816189-0.00001-9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00001-9>.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa universitária - UFC, 2014.

DUBININ, M.; RADUSHKEVICH, L. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. **Acad. Sci. Phys. Chem.**, vol. 55, p. 327–331, 1947. .

EMERGING SUBSTANCES | NORMAN NETWORK. 2016. Available at: <https://www.norman-network.net/?q=node/19>. Accessed on: 20 May 2020.

ERBIL, H. Y. **Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces**. [S. l.]: Blackwell Publishing, 2006. vol. 9, . <https://doi.org/10.1002/cphc.200700726>.

FIGUEIREDO, M.; PEREIRA DOS SANTOS, E.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, vol. 18, no. 1, p. 79–91, 2014. DOI 10.5902/2236117010662. Available at: <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>. Accessed on: 11 Mar. 2020.

- FLINT, S.; MARKLE, T.; THOMPSON, S.; WALLACE, E. Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. **Journal of Environmental Management**, vol. 104, p. 19–34, 15 Aug. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.021>.
- FREITAS, E. D.; CARMO, A. C. R.; ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A. Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: Kinetic and equilibrium study. **Applied Clay Science**, vol. 137, p. 69–76, 1 Mar. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.016>.
- FREUNDLICH, H. Colloid and Capillary Chemistry. **Journal of Chemical Education**, , p. 1454–1455, 1926. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Accessed on: 2 May 2020.
- FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. Inputs of domestic and industrial sewage in upper Iguassu, Brazil identified by emerging compounds. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 215, no. 1–4, p. 251–259, 4 Feb. 2011. DOI 10.1007/s11270-010-0475-0. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-010-0475-0>. Accessed on: 15 Jun. 2021.
- FU, P.; KAWAMURA, K. Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere. **Environmental Pollution**, vol. 158, no. 10, p. 3138–3143, 1 Oct. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.040>.
- GALINDO, L. S. G.; DE ALMEIDA NETO, A. F.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous phase on sodic bentonite. **Materials Research**, vol. 16, no. 2, p. 515–527, Mar. 2013. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000007>.
- GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. **Bioresource Technology**, vol. 101, no. 21, p. 8099–8108, 1 Nov. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.020>.
- GARIKOÉ, I.; SORGHU, B.; YAMÉOGO, A.; GUEL, B.; ANDALA, D. Removal of bisphenol A by adsorption on organically modified clays from Burkina Faso. **Bioremediation Journal**, vol. 25, no. 1, p. 22–47, 2020. DOI 10.1080/10889868.2020.1842321. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10889868.2020.1842321>. Accessed on: 21 Jun. 2021.
- GAUTAM, R. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Kinetics and Equilibrium Isotherm Modeling: Graphene-Based Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals From Water. **Nanomaterials for Wastewater Remediation**. [S. l.]: Elsevier, 2016. p. 79–109. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804609-8.00005-4>.
- GEORGIN, J.; FRANCO, D.; DRUMM, F. C.; GRASSI, P.; NETTO, M. S.; ALLASIA, D.; DOTTO, G. L. Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (cereus jamacaru) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous

solutions. **Powder Technology**, vol. 364, p. 584–592, 15 Mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.064>.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 225, p. 137–146, 1 Jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, no. 0, p. 3973–3993, 1 Jan. 1960. DOI 10.1039/jr9600003973. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1960/jr9600003973>. Accessed on: 20 Jun. 2021.

GIRALDO, L.; RODRIGUEZ-ESTUPIÑÁN, P.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Isosteric Heat: Comparative Study between Clausius–Clapeyron, CSK and Adsorption Calorimetry Methods. **Processes**, vol. 7, no. 4, p. 203, 10 Apr. 2019. DOI 10.3390/pr7040203. Available at: <https://www.mdpi.com/2227-9717/7/4/203>. Accessed on: 14 May 2020.

GLOBAL BISPHEENOL A MARKET REPORT 2018: ANALYSIS 2013-2017 & FORECASTS 2018-2023. 2018. **Research and Markets**. Available at: <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-bisphenol-a-market-report-2018-analysis-2013-2017--forecasts-2018-2023-300757673.html>. Accessed on: 20 May 2020.

GOLVEIA, J. C. S.; SANTIAGO, M. F.; SILVA, L. B.; CAMPOS, L. C.; SCHIMIDT, F. Utilization of the Corncob Agro-Industrial Residue as a Potential Adsorbent in the Biosorption of Bisphenol-A. **Article J. Braz. Chem. Soc**, vol. 32, no. 7, p. 1396–1404, 2021. DOI 10.21577/0103-5053.20210038. Available at: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210038>. Accessed on: 21 Jun. 2021.

GONZÁLEZ, N.; CUNHA, S. C.; FERREIRA, R.; FERNANDES, J. O.; MARQUÈS, M.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L. Concentrations of nine bisphenol analogues in food purchased from Catalonia (Spain): Comparison of canned and non-canned foodstuffs. **Food and Chemical Toxicology**, vol. 136, p. 110992, 1 Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.110992>.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. **SpringerBriefs in Molecular Science - Green Chemistry for Sustainability: Ultrasound Technology in Green Chemistry**. [S. l.: s. n.], 2012. DOI 10.1007/978-94-007-2409-9. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-2409-9>.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. **REPORT DEFINITION OF CLAY AND CLAY MINERAL: JOINT REPORT OF THE AIPEA NOMENCLATURE AND CMS NOMENCLATURE COMMITTEES**. [S. l.: s. n.], 1995.

GUPTA, V. K. Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development, and

Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater Using Activated Slag, a Low-Cost Adsorbent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 37, no. 1, p. 192–202, 1998. <https://doi.org/10.1021/ie9703898>.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 159, no. 2–3, p. 574–579, 30 Nov. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.054>.

HARTONO, M. R.; KUSHMARO, A.; MARKS, R. S.; CHEN, X. Calcium-alginate/carbon nanotubes/TiO₂ composite beads for removal of bisphenol A. **Water Science and Technology**, vol. 74, no. 7, p. 1585–1593, 1 Oct. 2016. DOI 10.2166/wst.2016.354. Available at: <http://iwaponline.com/wst/article-pdf/74/7/1585/458170/wst074071585.pdf>. Accessed on: 3 Jun. 2021.

HAYOUN, B.; BOUROUINA-BACHA, S.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A.; BENKHENNOUCHE-BOUCHENE, H.; DEFLAOU, O.; HAMAIIDI-MAOUCHE, N.; BOUROUINA, M. Production of modified sunflowers seed shells for the removal of bisphenol A. **RSC Advances**, vol. 11, no. 6, p. 3516–3533, 18 Jan. 2021. DOI 10.1039/d0ra09137e. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ra/d0ra09137e>. Accessed on: 21 Jun. 2021.

HERNÁNDEZ-ABREU, A. B.; ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; ÁGUEDA, V. I.; LARRIBA, M.; DELGADO, J. A.; CALVO, P. A.; GARCÍA, J. New insights from modelling and estimation of mass transfer parameters in fixed-bed adsorption of Bisphenol A onto carbon materials. **Journal of Contaminant Hydrology**, vol. 228, p. 103566, 1 Jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103566>.

HILL JR., C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**. [S. l.: s. n.], 1977.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **KINETIC MODELS FOR THE SORPTION OF DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY WOOD**. [S. l.: s. n.], 1998.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 141, no. 1–4, p. 1–33, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010>.

HORIKAWA, T.; ZENG, Y.; DO, D. D.; SOTOWA, K. I.; ALCÁNTARA AVILA, J. R. On the isosteric heat of adsorption of non-polar and polar fluids on highly graphitized carbon black. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 439, p. 1–6, 1 Feb. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.024>.

HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 277, p. 646–648, 1 Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.

HUANG, D. Y.; ZHAO, H. Q.; LIU, C. P.; SUN, C. X. Characteristics, sources, and transport of tetrabromobisphenol A and bisphenol A in soils from a typical e-waste recycling area in South China. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 21, no. 9, p. 5818–5826, 19 Jan. 2014. DOI 10.1007/s11356-014-2535-2. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-2535-2>. Accessed on: 15 Jun. 2021.

ILLUSTRATED GLOSSARY OF ORGANIC CHEMISTRY - HOMO-LUMO GAP. 2017. Available at: http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/homo_lumo_gap.html. Accessed on: 27 May 2020.

INGLEZAKIS, V. J. Solubility-normalized Dubinin-Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 103, no. 1–3, p. 72–81, 20 Jun. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.039>.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. Modification of Clay Minerals for Adsorption Purpose. [S. l.]: Springer, Cham, 2015. p. 39–56. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16712-1_3.

IUPAC COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY. [S. l.]: IUPAC, 2009. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

KANG, J.; KONDO, F.; KATAYAMA, Y. Human exposure to bisphenol A. vol. 226, p. 79–89, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.06.009>.

KARELSON, M.; LOBANOV, V. S.; KATRITZKY, A. R. Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies. **Chemical Reviews**, vol. 96, no. 3, p. 1027–1043, May 1996. <https://doi.org/10.1021/cr950202r>.

KATSIGIANNIS, A.; NOUTSOPOULOS, C.; MANTZIARAS, J.; GIOLDASI, M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, vol. 280, p. 49–57, 5 Nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.109>.

KHAN, M. R.; ALAMMARI, A. M.; AQEL, A.; AZAM, M. Trace analysis of environmental endocrine disrupting contaminant bisphenol a in canned, glass and polyethylene terephthalate plastic carbonated beverages of diverse flavors and origin. **Food Science and Technology (Brazil)**, vol. 41, no. 1, p. 210–217, 17 Jul. 2021. DOI 10.1590/fst.03420. Available at: <https://doi.org/10.1590/fst.03420>. Accessed on: 14 Jun. 2021.

KYRILA, G.; KATSOULAS, A.; SCHORETSANITI, V.; RIGOPOULOS, A.; RIZOU, E.; DOULGERIDOU, S.; SARLI, V.; SAMANIDOU, V.; TOURAKI, M. Bisphenol A removal and degradation pathways in microorganisms with probiotic properties. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 413, p. 125363, 5 Jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125363>.

LA MERRILL, M. A.; VANDENBERG, L. N.; SMITH, M. T.; GOODSON, W.;

BROWNE, P.; PATISAUL, H. B.; GUYTON, K. Z.; KORTENKAMP, A.; COGLIANO, V. J.; WOODRUFF, T. J.; RIESWIJK, L.; SONE, H.; KORACH, K. S.; GORE, A. C.; ZEISE, L.; ZOELLER, R. T. Consensus on the key characteristics of endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification. **Nature Reviews Endocrinology**, vol. 16, no. 1, p. 45–57, 1 Jan. 2020. DOI 10.1038/s41574-019-0273-8. Available at: www.nature.com/nrendo. Accessed on: 14 Jun. 2021.

LAGERGREN, K. S. About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, vol. 24, p. 1–39, 1898. .

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 40, no. 9, p. 1361–1403, 1 Sep. 1918. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>.

LIMA, L. F.; SILVA, G. C.; VIEIRA, M. G. A. Fluid-dynamic Study of Benzene Adsorption from Liquid Phase by Commercial Organoclay. 57., 2017. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS** [...]. [S. l.: s. n.], 2017. vol. 57, . Available at: www.aidic.it/cet. Accessed on: 25 Mar. 2021.

LIN, Z.; WANG, L.; JIA, Y.; ZHANG, Y.; DONG, Q.; HUANG, C. A Study on Environmental Bisphenol A Pollution in Plastics Industry Areas. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 228, no. 3, p. 1–9, 1 Mar. 2017. DOI 10.1007/s11270-017-3277-9. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-017-3277-9>. Accessed on: 15 Jun. 2021.

LIU, S.; WU, P.; CHEN, M.; YU, L.; KANG, C.; ZHU, N.; DANG, Z. Amphoteric modified vermiculites as adsorbents for enhancing removal of organic pollutants: Bisphenol A and Tetrabromobisphenol A. **Environmental Pollution**, vol. 228, p. 277–286, 1 Sep. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.082>.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, vol. 54, no. 7, p. 1981–1985, 9 Jul. 2009. <https://doi.org/10.1021/je800661q>.

LOURES, C. C. A.; ALCÂNTARA, M. A. K.; FILHO, H. J. I.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B.; SAMANAMUD, G. R. L. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering (I.RE.CHE.)**, vol. 5, no. 2, 2013. .

MACDONALD, D.; GASEM, Z.; OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density Functional Theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**, 2015. DOI 10.1016/j.corsci.2015.01.037. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>. Accessed on: 15 May 2020.

- MAIA, G. S.; DE ANDRADE, J. R.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, vol. 345, p. 140–150, 1 Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.097>.
- MALVAR, J. L.; MARTÍN, J.; ORTA, M. del M.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Simultaneous and individual adsorption of ibuprofen metabolites by a modified montmorillonite. **Applied Clay Science**, vol. 189, p. 105529, 1 May 2020. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105529>.
- MANZOTTI DE SOUZA, F.; LAZARIN, A. M.; GURGEL, M.; VIEIRA, A.; APARECIDA, O.; SANTOS, A. Dos. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study on atrazine adsorption in organophilic clay. 2018. DOI 10.5004/dwt.2018.22767. Available at: www.deswater.com. Accessed on: 24 Mar. 2021.
- MAT LAZIM, Z.; HADIBARATA, T.; YUSOP, Z.; HASSAN NAZIFA, T.; HUDAI ABDULLAH, N.; NUID, M.; ATIKAH ABDUL SALIM, N.; AZMIRA ZAINUDDIN, N.; AHMAD, N. Bisphenol A Removal by Adsorption Using Waste Biomass: Isotherm and Kinetic Studies. vol. 11, no. 1, p. 8467–8481, 2021. DOI 10.33263/BRIAC111.84678481. Available at: <https://biointerfaceresearch.com/>. Accessed on: 21 Jun. 2021.
- MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering (7th edition)(McGraw Hill Chemical Engineering Series)**. [S. l.]: McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2004.
- MICHAŁOWICZ, J. Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.02.003>.
- MOBASHERPOUR, I.; SALAH, E.; EBRAHIMI, M. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Saudi Chemical Society**, vol. 18, no. 6, p. 792–801, 1 Dec. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.09.006>.
- MONNERET, C. What is an endocrine disruptor? **Comptes Rendus - Biologies**, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2017.07.004>.
- MOREIRA, M.; AQUINO, S.; COUTRIM, M.; SILVA, J.; AFONSO, R. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). **Environmental Technology**, vol. 32, no. 12, p. 1409–1417, 2011. DOI 10.1080/09593330.2010.537829. Available at: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tent20http://www.informaworld.com>. Accessed on: 15 Jun. 2021.
- NAM, S.; SEO, Y.; KIM, M. Chemosphere Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use. **Chemosphere**, vol. 79, no. 9, p. 949–952, 2010. DOI

10.1016/j.chemosphere.2010.02.049. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.049>.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PUBCHEM DATABASE. BISPENOL A, SOURCE=HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK (HSDB). 2018. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/513>. Accessed on: 20 May 2020.

NDAW, S.; REMY, A.; JARGOT, D.; ROBERT, A. Occupational exposure of cashiers to Bisphenol A via thermal paper : urinary biomonitoring study. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, vol. 89, no. 6, p. 935–946, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00420-016-1132-8>.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, vol. 23, no. 6, p. 818–824, Dec. 2000. DOI 10.1590/S0100-40422000000600016. Available at:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000600016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Accessed on: 25 Mar. 2020.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology**, vol. 85, no. 2, p. 131–135, 1 Nov. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00093-7).

OGUZIE, K. L.; QIAO, M.; ZHAO, X.; OGUZIE, E. E.; NJOKU, V. O.; OBODO, G. A. Oxidative degradation of Bisphenol A in aqueous solution using cobalt ion-activated peroxymonosulfate. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 313, p. 113569, 1 Sep. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113569>.

OHORE, O. E.; SONGHE, Z. Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review. **Scientific African**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00135>.

OLIVEIRA, M. F.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. **Applied Clay Science**, vol. 168, p. 366–373, 1 Feb. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.011>.

OLIVEIRA, M. F.; DE SOUZA, V. M.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Fixed-Bed Adsorption of Caffeine onto Thermally Modified Verde-lodo Bentonite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 57, no. 51, p. 17480–17487, 26 Dec. 2018. DOI 10.1021/acs.iecr.8b03734. Available at:
<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Accessed on: 1 May 2021.

OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; GURMEN, S.; GAFARLI, I.; KHOEI, S.; SAFALTIN, S.; YESILTEPE OZCELIK, D. Oxidative degradation of Bisphenol A by carbocatalytic activation of persulfate and peroxymonosulfate with reduced graphene

oxide. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 360, p. 141–149, 15 Oct. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.098>.

ORTIZ-MARTÍNEZ, K.; REDDY, P.; CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Single and multi-component adsorptive removal of bisphenol A and 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions with transition metal modified inorganic-organic pillared clay composites: Effect of pH and presence of humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 312, p. 262–271, 15 Jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.073>.

PEÑA-GUZMAN, C.; ULOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BARRERA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of current literature. **Journal of Environmental Management**, vol. 237, p. 408–423, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>.

PETEFFI, G. P.; FLECK, J. D.; KAEEL, I. M.; ROSA, D. C.; ANTUNES, M. V.; LINDEN, R. Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, vol. 79, no. 4, p. 712–721, 1 Nov. 2019. DOI 10.1590/1519-6984.189752. Available at: <https://doi.org/10.1590/1519-6984.189752>. Accessed on: 15 Jun. 2021.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Arsenic removal in an iron oxide-coated fungal biomass column: Analysis of breakthrough curves. **Bioresource Technology**, vol. 99, no. 6, p. 2067–2071, 1 Apr. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.023>.

PONNUSAMI, V.; RAJAN, K. S.; SRIVASTAVA, S. N. Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. **Chemical Engineering Journal**, vol. 163, no. 3, p. 236–242, 1 Oct. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.052>.

PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. Comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, vol. 52, no. 2, p. 189–197, 1 May 1999. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00017-1).

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models *. **J Zhejiang Univ Sci A**, vol. 10, no. 5, p. 716–724, 2009. DOI 10.1631/jzus.A0820524. Available at: www.zju.edu.cn/jzus; Accessed on: 25 Apr. 2020.

REGTI, A.; AYOUCIA, H. B. El; LAAMARI, M. R.; STIRIBA, S. E.; ANANE, H.; HADDAD, M. El. Experimental and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters. **Applied Surface Science**, vol. 390, p. 311–319, 30 Dec. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.059>.

REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure.

III. Kinetics of Exchange. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 75, no. 3, p. 589–597, 1 Dec. 1953. <https://doi.org/10.1021/ja01099a022>.

REPORT ON THE TWO-PHASE PUBLIC CONSULTATION ON THE DRAFT EFSA SCIENTIFIC OPINION ON BISPHENOL A (BPA). **EFSA Supporting Publications**, vol. 12, no. 1, 7 Mar. 2017. <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2015.en-740>.

RIBEIRO, E.; LADEIRA, C.; VIEGAS, S. Occupational exposure to Bisphenol A (BPA): A reality that still needs to be unveiled. **Toxics**, vol. 5, no. 3, 1 Sep. 2017. DOI 10.3390/toxics5030022. Available at: <https://pmc/articles/PMC5634705/>. Accessed on: 14 Jun. 2021.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon and Adsorption. , p. 22–34, 1 Jan. 2001. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00005-X>.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Introduction. , p. 1–26, 1 Jan. 1999. <https://doi.org/10.1016/B978-012598920-6/50002-6>.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. [S. l.: s. n.], 2013. Available at: https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=UOE-ZscCYncC&oi=fnd&pg=PP1&ots=0S0-DCsskv&sig=iEK9F_uQmpq-60qG70TRNdC_G0. Accessed on: 8 May 2020.

RUBIN, B. S. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2011.05.002>.

RUDEL, R. A.; CAMANN, D. E.; SPENGLER, J. D.; KORN, L. R.; BRODY, J. G. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. **Environmental Science & Technology**, vol. 37, 2003. <https://doi.org/10.1021/es0264596>.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Fredericton, New Brunswick: John Wiley & Sons, Inc, 1984.

SANTOS DE ARAÚJO, K.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; ANA, ; GRANATO, C.; GEOFFROY, ; ; POINTER MALPASS, R. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, vol. 11, no. 2, 2016. DOI 10.4136/1980-993X. Available at: www.ambi-agua.net. Accessed on: 11 Mar. 2020.

SELATILE, M. K.; RAY, S. S.; OJJO, V.; SADIKU, R. Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. **RSC Advances**, vol. 8, no. 66, p. 37915–37938, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA07489E>.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 3, no. 2, p. 26–35,

2008. Available at: www.dema.ufcg.edu.br/revista. Accessed on: 22 Apr. 2020.

SILVA, M. M. da; GOUVEIA, J. P. G. de; ALMEIDA, F. de A. C. Dessorção e calor isostérico em polpa de manga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, vol. 6, no. 1, p. 123–127, Apr. 2002. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662002000100022>.

SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; FAGUNDES KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R.; DE MATOS JORGE, L. M. Phenomenological mathematical modeling of heavy metal biosorption in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, vol. 326, p. 389–400, 15 Oct. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.157>.

THENG, B. K. G. Chapter 1 The Clay Minerals. In: THENG, B. K. G. (ed.). **Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes**. [S. l.]: Elsevier, 1979. vol. 9, p. 3–36. [https://doi.org/10.1016/s0166-2481\(08\)70112-0](https://doi.org/10.1016/s0166-2481(08)70112-0).

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 66, p. 1664–1666, 1944. .

THOMAS, J.; CRITTENDEN, B. Adsorbents. **Adsorption Technology & Design**. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 1998a. p. 8–30. <https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50003-3>.

THOMAS, J.; CRITTENDEN, B. Fundamentals of adsorption equilibria. **Adsorption Technology & Design**. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 1998b. p. 31–65. <https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50004-5>.

THOMAS, J.; CRITTENDEN, B. The development of adsorption technology. **Adsorption Technology & Design**, , p. 1–7, 1 Jan. 1998c. DOI 10.1016/B978-075061959-2/50002-1. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750619592500021>. Accessed on: 15 Mar. 2020.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**, , p. aop, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TIEN, C. Introduction. **Introduction to Adsorption**, , p. 1–6, 1 Jan. 2019. DOI 10.1016/B978-0-12-816446-4.00001-4. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128164464000014>. Accessed on: 15 Mar. 2020.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; BABAJIDE, O. O.; PETRIK, L. F. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, vol. 14, no. 1, p. 27–49, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0537-z>.

TREYBAL, R. E. Mass-transfer Operations, 3rd ed., McGraw-Hill. using tree fern as a biosorbent. **Process Biochem.**, vol. 10, no. 1, p. 119–124, 1981. .

TUBBS, C. W.; MCDONOUGH, C. E. Reproductive Impacts of Endocrine-Disrupting Chemicals on Wildlife Species: Implications for Conservation of Endangered Species. 2017. DOI 10.1146/annurev-animal-030117. Available at: <https://doi.org/10.1146/annurev-animal-030117->. Accessed on: 11 Jun. 2021.

TZATZARAKIS, M. N.; KARZI, V.; VAKONAKI, E.; GOUMENOU, M.; KAVVALAKIS, M.; STIVAKTAKIS, P.; TSITSIMPIKOU, C.; TSAKIRIS, I.; RIZOS, A. K.; TSATSAKIS, A. M. Bisphenol A in soft drinks and canned foods and data evaluation. **Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance**, vol. 10, no. 2, p. 85–90, 3 Apr. 2017. DOI 10.1080/19393210.2016.1266522. Available at: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tfab20>. Accessed on: 15 Jun. 2021.

UDDIN, F. Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. **Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications**. [S. l.]: InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77987>.

VAKILI, M.; MOJIRI, A.; KINDAICHI, T.; CAGNETTA, G.; YUAN, J.; WANG, B.; GIWA, A. S. Cross-linked chitosan/zeolite as a fixed-bed column for organic micropollutants removal from aqueous solution, optimization with RSM and artificial neural network. **Journal of Environmental Management**, vol. 250, p. 109434, 15 Nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109434>.

VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V. Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>.

WAN, D.; CHEN, Y.; SHI, Y.; LIU, Y.; XIAO, S. Effective adsorption of bisphenol A from aqueous solution over a novel mesoporous carbonized material based on spent bleaching earth. **Environmental Science and Pollution Research**, , p. 1–14, 26 Mar. 2021. DOI 10.1007/s11356-021-13596-0. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13596-0>. Accessed on: 21 Jun. 2021.

WANG, J.; ZHANG, M. Adsorption Characteristics and Mechanism of Bisphenol A by Magnetic Biochar. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 17, no. 3, p. 1075, 8 Feb. 2020. DOI 10.3390/ijerph17031075. Available at: <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/3/1075>. Accessed on: 10 Apr. 2021.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **journal of the Sanitary Engineering Division**, vol. 89, no. 2, 1963. .

WHO | TOXICOLOGICAL AND HEALTH ASPECTS OF BISPHENOL A. **WHO**, 2014. .

XU, Z.; CAI, J. G.; PAN, B. C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University: Science A**, vol. 14, no. 3, p. 155–

176, 13 Mar. 2013. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A. New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science and Technology**, vol. 19, no. 1, p. 25–43, 2001. .

YONTEN, V.; INCE, M.; TANYOL, M.; YILDIRIM, N. Adsorption of bisphenol A from aqueous solutions by *Pleurotus eryngii* immobilized on Amberlite XAD-4 using as a new adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, vol. 57, no. 47, p. 22362–22369, 7 Oct. 2016. DOI 10.1080/19443994.2015.1130659. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2015.1130659>. Accessed on: 6 May 2021.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, vol. 45, p. 509–516, 1984. .

ZANDONÁ, L. R.; FARIA, S. H. D. M.; REGINA, C.; OLIVEIRA, D. Á. De; GUERREIRO, J. R. O uso de Bisfenol A em embalagens alimentícias e sua relação com o câncer de mama : uma revisão sistemática. vol. 36, no. 1, p. 216–223, 2018. .

ZHANG, C.; LU, J.; WU, J. Enhanced removal of phenolic endocrine disrupting chemicals from coastal waters by intertidal macroalgae. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 411, p. 125105, 5 Jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125105>.

ZIELIŃSKA, M.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; BUŁKOWSKA, K.; BERNAT, K.; WOJNOWSKA-BARYŁA, I. Treatment of Bisphenol A-Containing Effluents from Aerobic Granular Sludge Reactors with the Use of Microfiltration and Ultrafiltration Ceramic Membranes. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 228, no. 8, p. 1–9, 1 Aug. 2017. DOI 10.1007/s11270-017-3450-1. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-017-3450-1>. Accessed on: 19 Jun. 2021.

ZIELIŃSKA, M.; WOJNOWSKA-BARYŁA, I.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A. Biological Wastewater Treatment Technologies for BPA Removal. **Bisphenol A Removal from Water and Wastewater**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2019a. p. 79–101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92361-1_5.

ZIELIŃSKA, M.; WOJNOWSKA-BARYŁA, I.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A. Sources and Properties of BPA. **Bisphenol A Removal from Water and Wastewater**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2019b. p. 3–28. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92361-1_2.

ANEXO A. Licença de publicação de artigo na dissertação

Autorização da *Elsevier* para a inclusão do artigo publicado em *Powder technology* no Capítulo 4 desta dissertação.



 Home
  Help
  Email Support
  Sign in
  Create Account



Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto organoclay: Experimental design, kinetic, equilibrium and thermodynamic study

Author: M.B. de Farias, M.G.C. Silva, M.G.A. Vieira

Publication: Powder Technology

Publisher: Elsevier

Date: January 2022

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK
CLOSE WINDOW

Autorização da *Elsevier* para a inclusão do artigo publicado em *Journal of Environmental Chemical Engineering* no Capítulo 5 desta dissertação.



 Home
  Help
  Live Chat
  Sign in
  Create Account



Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors

Author: M.B. de Farias, M.P. Spaltonzi, M.G.C. Silva, M.G.A. Vieira

Publication: Journal of Environmental Chemical Engineering

Publisher: Elsevier

Date: October 2021

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK
CLOSE WINDOW