UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
Programa de Pós-Graduação em Química

Alenice Ferreira Cruz

REMOÇÃO DE BISFENOL-A POR SILICATOS MODIFICADOS COM COBALTO

Teófilo Otoni
2016

Alenice Ferreira Cruz

REMOÇÃO DE BISFENOL-A POR SILICATOS MODIFICADOS COM COBALTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, nível de Mestrado, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Profª. Drª. Jakelyne Viana Coelho
Coorientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira

Teófilo Otoni
2016

Ficha Catalográfica
Preparada pelo Serviço de Biblioteca/UFVJM
Bibliotecário responsável: Gilson Rodrigues Horta – CRB6 nº 3104

C957r Cruz, Alenice Ferreira.
2016 Remoção de bisfenol-A por silicatos modificados com cobalto. / Alenice Ferreira Cruz. Teófilo Otoni: UFVJM, 2016.
71 p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Profª. Drª. Jakelyne Viana Coelho.
Coorientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira.

1. Bisfenol-A. 2. Adsorção. 3. MCM-41. 4. Cobalto-silicato.
I. Título.

CDD: 540

ALENICE FERREIRA CRUZ

REMOÇÃO DE BISFENOL-A POR SILICATO MODIFICADO COM COBALTO

Dissertação apresentada ao PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, nível de MESTRADO como parte dos requisitos para obtenção do título de MAGISTER SCIENTIAE EM QUÍMICA

Orientador : Prof.ª Dr.ª Jakelyne Viana Coelho

Data da aprovaçao : 05/10/2016

Márcio César Pereira

Prof.Dr. MÁRCIO CÉSAR PEREIRA - UFVJM

Márcia Cristina da Silva Faria

Prof.ª Dr.ª MÁRCIA CRISTINA DA SILVA FARIA - UFVJM

Jairo Lisboa Rodrigues

Prof.Dr. JAIRO LISBOA RODRIGUES - UFVJM

Jakelyne Viana Coelho

Prof.ª Dr.ª JAKELYNE VIANA COELHO - UFVJM

DIAMANTINA

À Thairony meu querido filho, razão de minha perseverança e luta!

Ao meu amado esposo Walmir, que faz os meus dias um arco íris de cores!

A toda a minha família pelo carinho e preocupação!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Senhor Deus do universo pela dádiva de uma vida repleta de saúde, paz, amor, e uma família maravilhosa!

À professora Drª. Jakelyne Viana Coelho pela orientação, ensinamentos e amizade. O seu apoio foi fundamental, para a superação de tantas dificuldades enfrentadas nessa trajetória. Obrigada pela paciência, e oportunidade de aprender com você!

Aos professores Dr. Douglas Santos Monteiro, Dr. Rodrigo Verly, Dr. David Lee Nelson, Dr ª Mariandry Rodriguez e Dr. André Santiago Afonso.

Ao meu amado esposo Walmir pelo amor, carinho, incentivo e apoio incondicional na realização deste sonho.

Ao meu filho Thairony que me incentivou, em todas as lutas enfrentadas até aqui!

À minha família pelo constante incentivo e carinho!

À colega Tamara pelo ajuda com as atividades de pesquisa no laboratório.

À Priscila com as técnicas na UFMG.

Aos amigos do programa de Pós-graduação em Química do Campus Mucuri, Monique, Rodrigo, Gustavo, Diego, Naidilene, Luiz e Mara pelo companheirismo durante todo o curso.

Às meninas da cantina, principalmente a Márcia e Marilene.

À Dona Maria do Carmo que fez o papel de mãe em seu pensionato.

Às colegas de pensionato Célia, Leticia, Renata e Patrícia que tornaram minha estadia mais agradável em Teófilo Otoni!

Ao IFBA e IFBaiano pelo apoio à minha capacitação!

Ao Dr. Tarcísio Santos Gonçalves por cuidar da minha saúde. Serei eternamente grata!

Obrigada a todos que contribuíram, de forma direta ou indireta, com esta pesquisa!

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”

Physica Subterranea (1667 J. J. Becher)

RESUMO

O bisfenol-A é um importante produto químico, amplamente utilizado em indústrias para a produção de policarbonatos, resinas epoxi e outros plásticos. Existe uma carência em desenvolver métodos eficazes para removê-lo de efluentes. Uma vez que, o mesmo faz parte dos chamados poluentes emergentes, pois é um contaminante prejudicial para os organismos, mesmo em baixas concentrações, devido ao seu efeito nocivo sobre saúde. Neste trabalho, buscou-se avaliar o desempenho de dois silicatos mesoporosos (MCM-41 e Co-silicato) frente à adsorção do bisfenol-A. Os perfis de difração de raio-X dos materiais confirmaram a formação da MCM-41 e o material modificado (Co-silicato) demonstrou alterar ao único elemento de ordem estrutural, que é a disposição dos canais paralelos (2θ=2). As imagens de MEV mostraram que os materiais não apresentaram morfologia definida. Dados indicaram que ambos os materiais apresentam elevada área específica, sendo 988 m^2g^{-1} para MCM-41 e 729 m^2g^{-1} para Co-silicato. O material Co-silicato mostrou elevado potencial como adsorvente, frente à MCM-41. A elevada área superficial, aliada ao tamanho dos poros, juntamente com a presença de íons metálicos (cobalto) favoreceram o processo de adsorção. A formação de sítios ativos no silicato, após a inserção de cobalto, favoreceu a adsorção do contaminante. A partir dos testes de adsorção realizados em pH 3, 6 e 9 foi possível notar que o material que teve uma melhor capacidade de adsorção foi o material Co-silicato. Diante dos testes de cinética, o material Co-silicato nas faixas de pH analisadas demonstrou maior potencial de adsorção do bisfenol-A, em relação ao resultados de remoção obtidos com o material MCM-41. Os modelos utilizados para os ajustes matemáticos da adsorção foram as isotermas de Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson. O valor do coeficiente de correlação (R^2) 0,9641 pH 3; (R^2) 0,9834 pH 6 e (R^2) 0,9959 pH 9 dos parâmetros de Redlich-Peterson sugeriram que o modelo de Redlich-Peterson descreve melhor o comportamento de adsorção de bisfenol-A no material Co-silicato, já que apresenta maior valor do coeficiente de correlação em pH testados, comparando com os valores de correlação (R^2) de Langmuir e Freundlich. Os dados revelaram que a modificação da MCM-41 com átomos de cobalto alteraram as propriedades físico-química do material, e potencializou o adsorvente para adsorção da molécula de bisfenol-A.

Palavras-chaves: Bisfenol-A; Adsorção; MCM-41; Cobalto-silicato.

ABSTRACT

Bisphenol-A is an important chemical, widely used in industries for the production of polycarbonates, epoxy resins and other plastics. There is a lack of effective methods to remove it from effluents. Since it is part of so-called emerging pollutants, it is a harmful contaminant for organisms, even in low concentrations, because of its harmful effect on health. This work aimed to evaluate the performance of two mesoporous silicates (MCM-41 and Co-silicate) against the adsorption of bisphenol-A. The X-ray diffraction profiles of the materials confirmed the formation of MCM-41 and the modified material (Co-silicate) was shown to change to the only structural element, which is the arrangement of the parallel channels (2θ = 2). The SEM images showed that the materials did not present definite morphology. Data indicated that both materials presented a high specific area, being 988 m^2g^{-1} for MCM-41 and 729 m^2g^{-1} for Co-silicate. Co-silicate material showed high adsorbent potential compared to MCM-41. The high surface area, together with the pore size, together with the presence of metallic ions (cobalt) favored the adsorption process. The formation of active sites in the silicate, after the insertion of cobalt, favored the adsorption of the contaminant. From the adsorption tests carried out at pH 3, 6 and 9 it was possible to observe that the material with the best adsorption capacity was the Co-silicate material. Due to the kinetic tests, the Co-silicate material in the analyzed pH ranges showed a higher adsorption potential of bisphenol-A in relation to the removal results obtained with the MCM-41 material. The models used for the mathematical adjustments of the adsorption were the isotherms of Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson. The value of the correlation coefficient (R^2) 0.9641 pH 3; (R^2) 0.9834 pH 6 and (R^2) 0.9959 pH 9 of the Redlich-Peterson parameters suggested that the Redlich-Peterson model better describes the adsorption behavior of bisphenol-A in the Co-silicate material, since it presents Higher value of the pH correlation coefficient tested, compared with the Langmuir and Freundlich correlation values (R^2). The data revealed that the modification of MCM-41 with cobalt atoms altered the physicochemical properties of the material and potentiated the adsorbent for adsorption of the bisphenol-A molecule.

Keywords: Bisphenol-A; adsorption; MCM-41; Cobalt Silicate

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular de Bisfenol-A 19
Figura 2 - Mecanismo para formação da MCM-41 37
Figura 3 - Esquema de preparação do material MCM-41 e Co-silicato 38
Figura 4 - Imagens de MEV dos materiais. Coluna (a) MCM-41 e coluna (b) Co-silicato 41

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Propriedades físicas e químicas do bisfenol-A 20
Quadro 2 - Principais características da adsorção física e química 28
Quadro 3 - Parâmetros de ajuste da regressão não linear das isotermas Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson para bisfenol-A de adsorção em Co-silicato pH 3, 6 e 9. 54
Quadro 4 - Material utilizados na adsorção do bisfenol-A 55
Quadro 5 - Parâmetros de cinética de adsorção de 10 mL de solução bisfenol-A em 20 mg de Co-silicato em pH 3, 6 e 9 a 25°C 61
Quadro 6 - Parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção de bisfenol-A em Co-silicato 62

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Formas possíveis de isotermas de adsorção com relação à capacidade de adsorção 32
Gráfico 2 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC 33
Gráfico 3- Espectros EDS para MCM-41 42
Gráfico 4 - Espectros EDS para Co-silicato 42
Gráfico 5 - Padrão de DRX para as amostras MCM-41 e Co-silicato 43
Gráfico 6 - Perfil de RTP-H_2 do material Co-silicato 44
Gráfico 7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais MCM-41 e Co-silicato 45
Gráfico 8 - Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH dos materiais MCM-41 e Co-silicato 46
Gráfico 9 - Espectros na Região do Infravermelho dos materiais MCM-41 e Co-silicato 47
Gráfico 10 - Potencial Zeta em função do pH 48
Gráfico 11 - Remoção do bisfenol-A por material MCM-41 49
Gráfico 12 - Remoção do bisfenol-A por material Co-silicato 50
Gráfico 13 - Capacidade de adsorção do bisfenol-A em materiais MCM-41 e Co-silicato em pH 3, 6 e 9 51
Gráfico 14 - Isoterma adsorção de Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson para adsorção de bisfenol-A. (a) Co-silicato pH 3; (b) Co-silicato pH 6; (c) Co-silicato pH 9 53
Gráfico 15 - Porcentagem de remoção do bisfenol-A em relação ao tempo de contato com o adsorvente MCM-41 e Co-silicato (a) pH 3; (b) pH 6; (c) pH 9 58
Gráfico 16 - Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção 60

LISTA DE ABREVIATURAS

BET - Brunauer-Emmet-Teller

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MCM-41 - Mobil Composition of Matter Number 41

MCM-48 - Mobil Composition of Matter Number 48

MCM-50 - Mobil Composition of Matter Number 50

M41S - Família de materiais mesoporosos

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

P/P_0 - Pressão Relativa

IR - Espectroscopia na Região do Infravermelho

RTP - Redução a Temperatura Programada

POA - Processos Oxidativos Avançados

CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio

TEOS - Tetraetilortossilicato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
2 OBJETIVOS 18
2.1 Objetivo Geral 18
2.2 Objetivos Específicos 18
3 REVISÃO DE LITERATURA 19
3.1 A molécula de Bisfenol-A 19
3.2 Tecnologias para tratamento de águas contaminadas com o Bisfenol-A 21
3.3 Novos materiais 24
3.3.1 Adsorção 26
3.3.2 Cinética de adsorção 28
3.3.4 Modelagem das isotermas 31
3.3.5 Modelo de Langmuir 34
3.3.5.1 Isoterma de Freundlich 35
3.3.5.2 Isoterma de Redlich-Peterson 36
4 MATERIAL E MÉTODOS 36
4.1 Síntese do adsorvente MCM-41 36
4.2 Síntese do material MCM-41 modificado com cobalto (Co-silicato) 38
4.3 Solução de Bisfenol-A 38
4.4 Caracterização dos materiais sintetizados 39
4.5 Estudos de Adsorção 39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 40
5.2 Difratometria de raio-X 43
5.3 Redução a Temperatura Programada 44
5.4 Adsorção/ dessorção de Nitrogênio (Área específica BET) 45
5.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IR) 46
5.6 Medidas de Potencial Zeta 47
5.6.1 Testes de Adsorção 48
5.6.2 Determinação da concentração ótima para os testes de adsorção 48
5.6.3 Isotermas de adsorção 52
5.6.3.1 Cinética de adsorção 57

5.6.4 Determinação dos parâmetros termodinâmicos 62
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 64

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural, e fundamental para a vida nos ecossistemas. Nas últimas décadas, decorrente ao crescimento populacional cresceu a escassez de água potável em todo o planeta, causada pelo grande volume de água consumida diariamente em atividades realizadas nas residenciais, indústrias e na agricultura. Consequentemente, também gera um grande volume de rejeitos, que quando lançando nos rios sem tratamento adequado polui os recursos hídricos.

Atualmente, uma gama de poluentes orgânicos e inorgânicos é encontrada na água de rios. Os poluentes emergentes são aqueles que não possuem regulamentação, quanto ao controle da concentração nos corpos hídricos, e cujos efeitos sobre o ambiente e na saúde humana são desconhecidos.

Aqueles poluentes que causam danos à saúde humana são chamados de contaminantes. Dentre os principais poluentes dos recursos hídricos destacam-se os contaminantes emergentes, que são gerados por produtos de uso veterinário, agrotóxicos, embalagens de alimentos, produtos de higiene e fármacos (SILVA *et al*., 2011; MAHUGO-SANTANA *et al*., 2011; RICHARDSON; TERNES, 2014). Os contaminantes emergentes passaram a serem investigadas amplamente, apenas nas últimas duas décadas, com milhares de trabalhos de pesquisas publicados que abrangem diferentes aspectos da contaminação (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016). O avanço do conhecimento relacionado aos contaminantes emergentes é atribuído ao desenvolvimento tecnológico de instrumentação analítica, com maior sensibilidade, permitindo o rastreamento, identificação e quantificação de contaminantes desconhecidos no ambiente (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Os fármacos constituem um grupo de componentes de grande preocupação ambiental. Desde 1960, foi detectada nas águas residuais a presença de contaminantes farmacêuticos na Europa e Estados Unidos. Há cerca de 3000 compostos usados como produtos farmacêuticos, entre os mais consumidos estão os anti-inflamatórios, analgésicos e antibióticos. A poluição em ambientes aquáticos por estas drogas, aumentou notavelmente, causada pelo incessante consumo ao longo dos anos (KAUR; UMAR; KANSAL, 2016). Essas substâncias são recalcitrantes e oferecem resistência a métodos de degradação biológica, não são removidos efetivamente por métodos de tratamentos de água convencionais, e permanecem no ambiente. Incluem antibióticos, analgésicos, reguladores de lipídeos, drogas psicoativas, bloqueadores, hormônios e esteroides (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

É uma preocupação a presença desses medicamentos em água. Uma vez que, pode ocorrer à bioacumulação na cadeia alimentar através de certos animais, com concentrações dessas substâncias no organismo. Além disso, o consumo da água com fármacos, mesmo em concentrações baixas por tempo prolongado, pode ter efeito negativo na saúde humana. Estima-se que cerca de 50% das águas residuais produzido em todo o mundo, contendo fármacos, é libertado para o ambiente sem qualquer tratamento adequado (KAUR; UMAR; KANSAL, 2016). Estes compostos foram detectados em todo o mundo nos efluentes, água de superfície e água subterrânea. Isto acontece porque, os fármacos consumidos podem ser excretados pelo organismo na forma não metabolizada ou metabolizada, e quando lançados na rede de esgoto são capazes de contaminar as reservas de água. Adicionalmente o descarte incorreto de forma *in natura* no solo pode contaminar por lixiviação ou infiltração águas superficiais e aquíferos (SILVA *et al*., 2011; MAHUGO-SANTANA *et al*., 2011).

Alguns contaminantes emergentes podem atuar no organismo como desreguladores endócrinos alterando a função do sistema hormonal (SILVA *et al*., 2011; RICHARDSON; TERNES, 2014; LINTELMANN, 2003). E ainda causar implicações ecotoxicológicas, tais como, disfunção no sistema endócrino e reprodutivo, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias (SILVA *et al*., 2011; RICHARDSON; TERNES, 2014; LINTELMANN, 2003). Outra preocupação inclui o desequilíbrio da fauna aquática e terrestre, e o possível desenvolvimento de bactérias resistentes decorrente da presença de antibióticos no meio ambiente.

A legislação em vigor no Brasil regulamenta através da portaria do Ministério da Saúde n° 2914/11, os padrões de potabilidade da água. A resolução Conama 357/05 classifica os corpos de água de acordo com o uso. A regulamentação do lançamento de efluentes é estabelecida pela resolução do Conama 430/11 (BOGER *et al*., 2015). Entretanto, não dispõem de valores limites para resíduos gerados por poluentes emergentes, e regulamentam somente os parâmetros físico-químicos, metais, solventes, agrotóxicos, pesticidas e contaminantes microbiológicos (BOGER *et al*., 2015). Por isso, o desenvolvimento de tecnologias para remoção eficiente de contaminantes emergentes presentes em meio aquoso e seus possíveis impactos sobre a biota aquática e terrestre tem sido motivo de vários estudos atualmente (BOGER *et al*., 2015).

A União Europeia saiu na frente quanto à identificação, prevenção acompanhamento e tratamento de poluentes patogênicos, a fim de proteger a saúde humana e manter ecossistemas de qualidade (PATIÑO, *et al*., 2015). Atualmente a Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A. (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*) apresenta

uma lista com mais de 120 poluentes prioritários, e a Comissão Europeia sobre Meio Ambiente (*European Commission for Environment*) designa 132 compostos perigosos ao meio ambiente, sendo 12 deles classificados como as mais tóxicas substâncias conhecidas, os chamados poluentes orgânicos persistentes (SILVA, 2011).

Um dos primeiros estudos realizados com contaminantes emergentes no Brasil, foi desenvolvido por Stumpf *et al*. (1999) em fontes de água no Estado do Rio de Janeiro. O qual se identificou concentrações de fármacos em águas dos rios utilizadas para o abastecimento da população, fato este que chamou atenção da comunidade acadêmica brasileira (STUMPF *et al*. 1999). Visto que, a concentração média identificada dos resíduos de drogas reguladoras e anti-inflamatórios nos efluentes das estações de tratamento de esgoto de foi de 0,1-1,0 $\mu g\ L^{-1}$. Entretanto, na água dos rios que abasteciam a cidade os valores máximos de concentração variaram entre 0,5 $\mu g\ L^{-1}$ e 1,0 $\mu g\ L^{-1}$. As concentrações medianas foram de 0,02 $\mu g\ L^{-1}$ a 0,04 $\mu g\ L^{-1}$ (STUMPF *et al*. 1999).

O bisfenol-A é um tipo de desregulador endócrino danoso à saúde, empregado na indústria de policarbonatos para confecção de embalagem de plástico para alimentos e bebidas. Diante da crescente preocupação com os efeitos tóxicos dos micropoluentes, é pertinente a ampliação das pesquisas científicas, quanto à remoção destas substâncias no meio ambiente. Visto que a exposição prologada pode acarretar disfunção permanente no organismo. Sendo assim, a determinação confiável e rápida de traços do bisfenol-A, é extremamente importante para a proteção da saúde.

Atualmente, vários métodos foram propostos para detectar o bisfenol-A, como técnica de cromatográfica líquida, cromatografia gasosa acoplada com eletroquímica, ultravioleta e fluorescência, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (DENG; XU; KUANG; 2014).

Em estudo realizado por Kim *et al*. (2007) verificou-se que processos convencionais de tratamento de água, tais como coagulação e filtração, são ineficazes para a remoção de micropoluentes encontrados em fontes de água. Entretanto, a utilização dos processos de adsorção em carbono ativado, processos oxidativos avançados (POA), osmose reversa, nano filtros, fotocatálise, separação por membrana, adsorção, e tratamento biológico têm mostrado grau elevado na remoção de desreguladores endócrinos, produtos químicos, farmacêuticos e de higiene pessoal (DEL CARMEN HURTADO-SÁNCHEZ *et al*., 2015; BAYRAMOGLU *et al*., 2016; RATHNAYAKE *et al*., 2016).

Pesquisas destacam a capacidade de remoção do bisfenol-A através do uso de carvões ativados (LIU *et al*., 2009), argilas (RATHNAYAKE *et al*., 2016), e o compósito Fe_3O_4 tem sido empregado para a remover poluentes fenólicos (ZHOU *et al*., 2016). As zeólitas foram estudas como adsorventes de bisfenol-A, *p*-clorofenol e fenol, além de outros compostos orgânicos (XIE *et al*., 2012). No entanto, são escassos estudos com materiais à base de silicatos, como por exemplo, o material MCM-41 em processos de adsorção de bisfenol-A. Dessa forma, este trabalho propôs avaliar a capacidade de adsorção de bisfenol-A em MCM-41, e também da MCM-41 modificada com átomos de cobalto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais à base de silicatos modificados com cobalto, e testar para remover molécula de bisfenol-A. Substância utilizada como matéria prima de diversos produtos, classificada como um desregulador endócrino considerado um contaminante emergente.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e modificar o silicato MCM-41 através da adição de cobalto.
- Caracterizar os materiais sintetizados.
- Avaliar as alterações estruturais e morfológicas provocadas pela adição do íon cobalto.
- Avaliar as condições ótimas de adsorção do bisfenol-A.

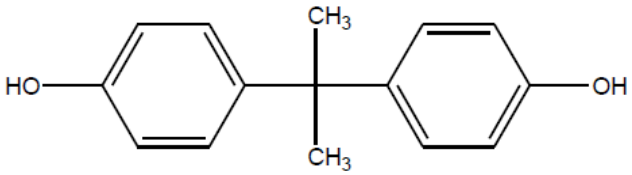
3 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta revisão de literatura serão abordados pontos relevantes para o entendimento e para o desenvolvimento do trabalho.

3.1 A molécula de Bisfenol-A

O bisfenol-A é um composto orgânico do grupo dos fenóis, é um sólido na temperatura ambiente (Quadro 1), e se apresenta na forma de flocos, cristais ou pérolas. De acordo com a IUPAC (MCNAUGHT *et al*., 1997) a sua nomenclatura oficial é 2,2-bis(4-hidroxifenil)isopropano, e nome usual bisfenol-A. Sua estrutura (Figura 1) é constituída por dois anéis fenólicos ligados a um isopropanano. A presença de grupos hidroxilas na molécula determina a sua boa reatividade e pode ser convertido em éteres, ésteres e sais. É um composto com propriedades hidrofóbicas, apresenta na temperatura de 21,5°C solubilidade em água entre 120-300 mg L^{-1}, e pressão de vapor de $5{,}32 \times 10^{-6}$ Pa (RATHNAYAKE *et al*., 2016; LINTELMANN *et al*., 2003).

Figura 1 - Estrutura molecular de Bisfenol-A



Fonte: Rathnayake, 2016.

Quadro 1 - Propriedades físicas e químicas do bisfenol-A

Fórmula	$C_{15}H_{16}O_2$
Massa molecular	228,29 g mol^{-1}
Densidade	1,195 g mL^{-1}
Ponto de ebulição	398 °C
Ponto de fusão	155°C
pKa	9,6-10,20
Log K_{ow}= coeficiente de participação octanol-água	3,40
Constante da Lei de Henry (atm m^3/mol)	1,00 x10^{-11}
Tamanho da partícula (nm)	Extensão molecular em x: 0,383 y: 0,587 z: 1,068
Momento dipolar (Deybe, D)	0.709 1.411

Fonte: (SU-HUA; BING-ZHI; YU, 2010) adaptado.

É uma substância química importante, que entra na constituição do policarbonato e resinas epóxi, para a produção de plásticos, policarbonatos, lentes de óculos, equipamentos médicos, CDs e DVDs, celulares, eletrônicos, e vernizes epoxi para revestimento de embalagens metálicas de alimentos (INOUE *et al*., 2000; SEALANTS, 2002; ANVISA, 2014). Precursor do bisfenol glicidil metacrilato (Bis-GMA) e do bisfenol dimetilacrilato (Bis-DMA) tipo de resinas utilizadas em tratamentos de dentes conhecido como selantes polimerizados (NATHANSON *et al*., 1997). Também é utilizado em garrafões retornáveis, como os de 20 litros, além de outras embalagens e utensílios (BALLESTEROS-GÓMEZ; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2009).

A proibição de bisfenol-A pela ANVISA não se aplica a todos os materiais em contato com alimentos, somente as mamadeiras e artigos similares destinados à alimentação de lactantes. O limite de migração especifica (LME), da quantidade máxima de bisfenol-A transferida aceitável, para alimentos é 0,6 mg kg^{-1}. A proibição é vigente desde janeiro de 2012, regulamentada pela resolução RDC nº 41/2011 (ANVISA, 2014).

Devido à sua grande utilização, o bisfenol-A tem sido detectado em concentrações de até 21,5 μg L^{-1} em águas residuais urbanas, no nível de 1,92-11,1 μg L^{-1} em águas residuais

industriais, taxa de 0,14-0,98 μg L^{-1} em efluentes tratados, e até mesmo 0,5-2 ng L^{-1} em água potável (ZHANG, 2014).

A alteração estrutural do policarbonato é desencadeada especialmente pela exposição do polímero a altas temperaturas, a pressão (BILES; MCNEAL; BEGLEY, 1997), e a variação de pH do meio é capaz de ativar a lixiviação do bisfenol-A para alimentos e bebidas (BERNARDO *at al*., 2015; FASANO *at al*., 2012), água (LE *et al*., 2008) e o ar (MATSUMOTO; ADACHI; SUZUKI, 2005). A principal fonte de contaminação humana é o consumo de alimentos e bebidas contaminados, que teve o contato com produtos de plásticos e resinas à base de policarbonatos (SALLOUM *et al*., 2013; BALLESTEROS-GÓMEZ; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2009).

É considerado como um desregulador endócrino, por interferir em diferentes mecanismos funcionais alterando a síntese, secreção, transporte e eliminação hormonal e causando alterações em diversos órgãos e sistemas. Estudos apontam (MATSUMOTO; ADACHI; SUZUKI, 2005; CALAFAT, 2008) que o bisfenol-A no organismo humano pode agir no sistema hormonal e causar doenças neurológicas, cardiovasculares, induzir cânceres de mama, de próstata, de testículo, baixar os níveis de esperma em seres humanos e ocasionar dificuldade reprodutiva, aborto, e ainda influenciar no desenvolvimento da puberdade. É um contaminante recalcitrante, difícil de ser tratado, visto que sua estrutura molecular aromática é estável e de baixa biodegradabilidade (RATHNAYAKE *et al*., 2016).

3.2 Tecnologias para tratamento de águas contaminadas com o Bisfenol-A

Diversas tecnologias de remediação têm demonstrado eficácia para a destruição de bisfenol-A em meio aquoso, tais tecnologias envolvem tratamentos biológicos, ultrassons, ozonização, fotocatálise, eletroquímica, oxidação via Fenton e processos tipo-Fenton (BAYRAMOGLU *et al*., 2016; DENG; XU; KUANG, 2014; DU *et al*., 2016; BECHAMBI *et al*., 2016).

Os processos oxidativos avançados (POA) compreendem uma série de métodos de oxidação que podem ser aplicados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, para a remoção de poluentes recalcitrantes. Quando o processo ocorre com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, e quando acontece na ausência são chamados de homogêneos (HUANG *et al*., 1993). Estes processos podem operar com fonte de luz natural, ou usar fonte artificial como a radiação UV-Visivel e luz de mercúrio (PARSONS *et al*., 2005). Geralmente, com a geração de produtos intermediários menos tóxicos.

Apesar das diversificações dos sistemas reacionais, processos oxidativos avançados possuem semelhanças nos mecanismos de reações químicas para a formação de radicais hidroxila, grupo altamente reativos e não seletivos (NOGUEIRA *et al*., 2007; BOKARE; CHOI, 2014). O radical hidroxila possui capacidade oxidante atribuída ao alto potencial padrão de redução, conforme equação (1) (NOGUEIRA *et al*., 2007).

$$\bullet OH + e^- + H^+ \longrightarrow H_2O \qquad E^o = 2{,}730\ V \qquad (1)$$

O processo Fenton homogêneo clássico é caracterizado pela reação de Fe^{2+} e H_2O_2 para forma radicais hidroxila. De acordo com as equações (2 e 3) (BOKARE; CHOI, 2014; EPOLD; TRAPIDO; DULOVA, 2015). Na reação de Fenton heterogêneo usa-se o peróxido de hidrogênio juntamente com um catalisador sólido contendo ferro como óxidos, sílica, carvão e zeólitas (PARSONS, 2005).

Além de ferro, outros elementos com número de oxidação variáveis, como o cromo, cério, cobre, cobalto, manganês, rutênio e outros podem levar a geração de radicais e peridroxila em processos do tipo Fenton.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + HO^- \qquad (2)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+ \qquad (3)$$

Du *et al.* (2016) sintetizaram óxidos de ferro mesoporosos modificados com enxofre (MS-Fe e M-Fe), para degradação do bisfenol-A em processo Fenton. Os materiais produzidos demonstraram bom desempenho na geração de radicais (•OH) e degradação do bisfenol-A em meio aquoso (Du *et al.*, 2016). O MS-Fe apresentou vantagem em relação ao processo Fenton clássico, porque ele pode atuar em uma faixa ampla de pH (3,0-9,0).

O trabalho desenvolvido por Zhang *et al*. (2014) com micropartículas de $CuFeO_2$ mostrou capacidade catalítica mais elevada, comparando com micropartículas de Cu_2O e Fe_3O_4 para a degradação do bisfenol-A. A oxidação do bisfenol-A no sistema Fenton $CuFeO_2/H_2O_2$ produz radicais hidroxila (•OH), causando rápida degradação e mineralização de bisfenol-A. Contudo, a degradação parcial do bisfenol-A levou a formação de alguns intermediários tóxicos como fenol, hidroquinona, 4-isopropenofenol, 4-hidroxiacetofenona e BPA-O-catecol.

A degradação do bisfenol-A utilizando bactérias no processo de tratamento biológico reportada no trabalho de Zhang, Yin e Chen (2013) mostrou possíveis mecanismos de transformação bioquímica. Entretanto, o estudo realizado por Mita *et al*., (2015) com bactérias *Sphingomonas bisphenolicum* em culturas líquidas e em biofilmes (grânulos de

carbono), ausência e na presença de bisfenol-A, com concentração de 0,2 mM revelou alta capacidade de degradação bisfenol-A. A maior taxa de remoção e mais eficiente, foi com o biofilme, já que após 72 horas obteve-se remoção de 90% bisfenol-A.

A utilização de ultrassom tem se mostrado promissora para remover alguns contaminantes tóxicos de água. Nikfar *et al*. (2016) averiguaram a eficiência do uso de reatores de ultrassom, combinado com peróxido de hidrogênio, em processos oxidação do bisfenol-A usando amostras sintéticas e naturais do bisfenol-A. Foram analisadas a potência, frequência, pH, tempo de sonicação, a variação da concentração de bisfenol-A e do peróxido de hidrogênio. As amostras de bisfenol-A de concentrações de 2, 5, 20 e 50 mg L^{-1}, com peróxido de hidrogênio 5, 15 e 30, variação de pH 3, 7 e 11 foram mantidas dentro do banho de ultrassom em frequências de 35 e 130 kHz e fonte de alimentação 300 e 500 W, com a sonicação de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Obteve-se a maior taxa de remoção (47,14%) em pH 11, com a solução de bisfenol-A concentração 2 mg L^{-1} e peróxido de hidrogênio 5 mg L^{-1}, frequência de 130 kHz, fonte de alimentação de 500 W, em 150 minutos.

A rapidez na detecção da concentração de bisfenol-A é importante, visto que desencadeia vários problemas de saúde. Estudos desenvolvidos por Deng; Xu; Kuang (2014) mostraram um processo de impressão molecular simples e prático, com sensor eletroquímico baseado em eletrodo de pasta de negro de acetileno modificado com moléculas impressas em filme compósito de quitosana-grafeno, para uma detecção sensível e seletiva de bisfenol-A.

As potencialidades do TiO_2 nos processos de fotocatálise, sonólise, ozonização, Fenton, têm sido aplicadas na oxidação do bisfenol-A. Molkenthin *et al*. (2013) relataram a degradação fotocatalítica do bisfenol-A por $CuTiO_2$ na presença de UV-A,UV-C e luz visível em processos Foto-Fenton. Os testes de tratamento de oxidação Foto-Fenton foram realizados com bisfenol-A na concentração de 50 mg L^{-1}. Foi obtida a remoção completa do contaminante na seguinte ordem decrescente de remoção: Fenton/UV-C > Fenton/UV-A > Fenton/luz visível. Os testes na ausência do reagente Fenton foram realizados usando solução de bisfenol-A com concentração de 20 mg L^{-1} e submetido a radiação direta de UV-C, UV-A e luz visível. Na ausência do reagente Fenton a remoção ocorreu em maior proporção somente na presença de radiação UV-C, em torno de 85% após 120 minutos, e nas demais radiações removeram cerca de 6% de remoção. Na fotocatálise com radiação UV-A, UV-C e luz visível, a remoção foi completa ocorrendo em 3 minutos, em ambas as condições.

Processos de adsorção tem se mostrado uma alternativa interessante para a remoção de contaminantes orgânicos, com a vantagem de funcionalidade simples e geração de menor quantidade de produtos secundários; e o adsorvente pode ser reaproveitado várias

vezes. As propriedades das peneiras moleculares microporosas como zeólitas e dos materiais mesoporosos, como as MCM-41, têm potencial para o emprego com adsorventes na remoção de poluentes orgânicos, e também como precursores para novos materiais.

3.3 Novos materiais

Nas últimas décadas, há esforços contínuos na busca de materiais de alto desempenho tecnológico no campo da nanociência, nanotecnologia, nanomateriais, nanobiomedicina, dentre outros. Um sistema em nanoescala possui dimensão na faixa de 1 a 100 nm. As propriedades intensivas em nanoescala dependem do tamanho das partículas e da composição química do material (ZARBIN, 2007). Os nanomateriais tais como nanopartículas, e nanomembrana têm sido utilizados com sucesso para a detecção e remoção de vários contaminantes (BETHI *et al*., 2016).

Os nanomateriais apresentam propriedades únicas e peculiares que diferem dos macromateriais de mesma substância. Apresentam comportamentos interessantes oriundos do efeito da morfologia, relação volume e extensão da área específica, tamanho e formatos dos poros. As propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte e catalíticas se manifestam a partir de uma determinada dimensão considerada crítica para os materiais (BECK *et al*.,1992).

De acordo com a definição IUPAC, materiais porosos são agregados em três categorias, os microporosos com poros de diâmetro menor que 2 nm, mesoporosos com poros de diâmetro de 2 nm a 50 nm, e os materiais macroporosos com poros de diâmetro maior que 50 nm (SCHMAL, 2011). Os sólidos meso e microporos podem ser determinados por adsorção de N_2 ou Ar, e os macroporos por porosimetria de mercúrio (SCHMAL, 2011).

Os nanomateriais mesoporosos podem ser originados da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos. Os tensoativos, como copolímeros e surfactantes, organizam-se em agregados formando matrizes micelares onde são depositados os compostos inorgânicos, e influencia a morfologia do composto final. Quando os tensoativos são removidos por tratamento térmico, ou extração com solvente, as cavidades ficam na estrutura, que permitem o acesso das moléculas para o interior dos poros (SOLER-ILLIA *et al*., 2003)

As zeólitas naturais, materiais microporos, por muito tempo foram utilizadas nos processos catalíticos, e posteriormente obtiveram-se as zeólitas sintéticas. Apesar dos catalisadores microporosos como as zeólitas serem usadas amplamente pela indústria, algumas limitações são verificadas no processamento catalítico, em especial quando

envolvem reagentes ou produtos de moléculas volumosas, que não ultrapassam os microporos no processo de difusão (BECK *et al*., 1992).

Na busca por catalisadores, em 1992, os pesquisadores da Mobil Composition of Matter (BECK *et al*., 1992; KRESGE *et al*., 1992) descobriram a família de peneiras moleculares mesoporosas M41S, reportando que o diâmetro de poro pode ser variado mudando de acordo com o comprimento da cadeia dos tensoativos catiônicos. E assim impulsionaram os estudos por catalisadores mesoporosos. A família M41S inclui as estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

A estrutura da MCM-41 é formada por um arranjo de mesoporos hexagonal, a MCM-48 possui um arranjo cúbico de mesoporos interconectados, a estrutura MCM-50 possui um arranjo lamelar (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Devido à estrutura de poros regulares e forma dos poros, as peneiras MCM-41 têm sido empregadas como material-modelo no estudo de adsorção de vários gases e vapores (COSTA *et al*., 2012), e também como base para a preparação de novo materiais.

Como as propriedades do material são fortemente dependentes do tamanho da partícula, o desempenho catalítico é fortemente afetado pela disposição e tamanho da partícula, exposição da fase ativa e área superficial, visto que, os centros ativos da superfície do sólido possibilitam a atividade catalítica e adsorção de substratos do meio (DEUTSCHMANN *et al*., 2009; NASCIMENTO *et al*., 2014). Os adsorventes com tamanhos e formas dos poros definidos, são particularmente importantes na remoção de contaminantes, sendo um fator determinante para a seletividade e difusão de substâncias (DEUTSCHMANN *et al*., 2009; NASCIMENTO *et al*., 2014).

Entre os materiais utilizados para adsorver compostos orgânicos em água, as matrizes inorgânicas como zeólitas (DONG *et al*., 2010; WANG *et al*., 2016), silicatos mesoporosos (CHEN *et al*., 2015; JUANG; WANG; LEE, 2006), e também os óxidos inorgânicos (FARIA *et al*., 2014, 2016) mostram um bom desempenho como adsorvente de poluentes orgânicos. Contudo, o material MCM-41 puro é altamente hidrofílico e tem capacidade de adsorção limitada, que leva à baixa capacidade de adsorção de contaminantes hidrofóbicos (CHEN *et al*., 2015). Portanto, algumas modificações são necessárias para melhorar o seu desempenho. As modificações da estrutura MCM-41 alteram as propriedades físico-químicas, as características de superfície e de poros e por sua vez, as suas aplicações.

Chen *et al*. (2015) estudaram com sucesso a síntese do material Fe-MCM-41 e sua aplicação no processo de adsorção. O adsorvente manteve estrutura mesoporos, mesmo após modificação da estrutura de átomos de ferro. A área específica continuou bastante elevada,

diminuindo apenas de 1028 cm^3 g^{-1} para 894 cm^3 g^{-1}. Os melhores resultados na remoção do fármaco norfloxacina foram obtidos com a modificação do material MCM-41. A adsorção no material Fe-MCM-41 foi de aproximadamente 90%, ao passo que a adsorção na MCM-41 foi de aproximadamente 20%. Isto indica que a introdução de ferro no MCM-41 potencializou a capacidade de adsorção de compostos hidrofóbicos.

Em uma reação química heterogênea, a adsorção de reagentes é uma das primeiras fases no processo da reação, podendo ocorrer sobre uma superfície plana, sólida, porosa, lisa ou superficial. A aplicação de sistemas mesoporosos para adsorção baseia-se nos modelos matemáticos de isotermas. É um fator determinante para a remoção do analito, a capacidade de interação do adsorvato-adsorvente, dimensão dos poros, geometria da estrutura do adsorvente e tamanho das moléculas do adsorvato (NASCIMENTO *et al*., 2014).

3.3.1 Adsorção

A adsorção tornou-se um dos métodos mais populares nas últimas décadas, largamente utilizado no tratamento de águas e efluentes, visando remoção de diversos contaminantes, tais como, micropoluentes e metais tóxicos (NASCIMENTO *et al*., 2014). Consiste no processo de acúmulo ou transferência de um ou mais constituintes de um soluto existente em fluidos líquidos ou gasosos, para uma superfície de sólida (NASCIMENTO *et al*., 2014; HARO *et al*., 2013).

A adsorção pode ocorrer em monocamadas ou em múltiplas camadas. Materiais porosos são favoráveis para o processo adsorção, uma vez que apresentam maior superfície externa por unidade de massa do sólido disponível (NASCIMENTO *et al*., 2014).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em adsorção física ou fisissorção, e adsorção química ou quimissorção. Geralmente, os dois processos são exotérmicos, e a quantidade adsorvida na superfície tende a decrescer e a quantidade que permanece no equilíbrio, tende a aumentar com o aumento da temperatura.

No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, semelhante às forças de Van der Walls, interação dipolo-dipolo e forças de polarização envolvendo dipolo induzido, de longo alcance. No entanto, as interações são fracas. A energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza, em que a entalpia de condensação ou liquefação, é de aproximadamente 0,5 kcal mol^{-1} a 5 kcal mol^{-1} (SCHMAL, 2011). Essa pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas.

Uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser modificada pela presença dos campos de força de superfície (ATKINS; PAULA, 2008). Não há uma ligação direta entre a molécula e a superfície. Acontece uma polarização entre adsorvente (material sólido) e o adsorvato (soluto), e não ocorre transição eletrônica em um processo reversível (SCHMAL, 2011; THOMAS J; THOMAS W, 2014). Neste tipo de adsorção, podem-se formar monocamadas ou várias camadas, dependendo da pressão parcial (SCHMAL, 2011), e a força de interação de adsorção diminui com o número de camadas. Às vezes, uma camada fisicamente adsorvida pode se formar sobre uma camada subjacente adsorvida quimicamente.

A adsorção física não é específica, ocorre sobre todos os sólidos, com a maioria dos gases, dependendo somente da pressão parcial. São utilizados os gases N_2, CO_2 e Ar na adsorção física, para determinações de áreas de materiais, por serem capazes de penetrar facilmente nos poros da superfície, são utilizados na determinação das propriedades textuais dos adsorventes, tais como área de superfície e distribuição de poros (SCHMAL, 2011).

A quimissorção ou adsorção química acontece com a força da interação entre moléculas e uma superfície suficientemente grande, considerada uma ligação química, que envolve a troca de elétrons entre sítios específicos da superfície do adsorvente e das moléculas do adsorvato (MOORE, 1976; BALL, 2013). Neste processo, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (ATKINS; PAULA, 2008).

A adsorção química não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente (CASTELLAN, 2002), raramente a quimissorção é reversível (MOORE, 1976). E a distância entre a superfície do adsorvente e do adsorvato, na adsorção química é menor em relação a da adsorção física.

São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, como a natureza do adsorvente e do adsorvato, solubilidade do soluto, tempo de contato, a temperatura do sistema, o pH do meio, e condições operacionais. As características do adsorvente que incluem são a área específica, o tamanho do poro, a densidade, os grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (NASCIMENTO *et al*., 2014).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem a adsorção química e física. Já que a adsorção química pode ser rápida, se a energia de ativação for nula ou pequena; e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. Entretanto, a adsorção física

é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso (NASCIMENTO *et al*., 2014). As principais características da adsorção física e química estão de forma resumida no Quadro 2.

Quadro 2 - Principais características da adsorção física e química

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Temperatura	Apenas significativa em temperatura baixa.	Possível em diferentes temperaturas.
Cobertura	Multicamada Não específica Nenhuma transferência de elétrons, embora pode ocorrer a polarização de adsorvato	Monocamada Altamente específica Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente.
Reversibilidade	Reversível	Pode ser reversível ou irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior que zero

Fonte: (Schmal, 2011) adaptado.

O fenômeno da adsorção é explicado pela termodinâmica de um fluido sobre a superfície de um sólido através da energia livre de Gibbs. É um fenômeno espontâneo, a temperatura e pressão constante, exceto em casos especiais e, portanto $\Delta G < 0$. Por outro lado, a entropia final do sistema também diminui, uma vez que a sua desordem é menor quando a molécula está adsorvida (SCHMAL, 2011).

A quantidade de soluto adsorvido por um sólido é proporcional a massa da amostra, e depende também da temperatura, pressão e do tipo de adsorvente e do adsorvato. A vantagem da utilização de adsorvente, à base de silicatos mesoporosos na remoção de contaminantes emergentes, é atribuída a sua capacidade de retenção na superfície, devido às características específicas do material, tais como alta área específica, a estrutura dos poros e a estabilidade térmica.

3.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção expressa a quantidade de analito removido por um determinado adsorvente, em relação ao tempo de contato. Esse fenômeno é influenciado pelas etapas e fatores que envolvem a difusão do adsorvato na superfície e interior dos poros do

adsorvente, a transferência de moléculas da fase fluida para o adsorvente, a capacidade de adsorção do material, a superfície de contato e a relação da concentração do adsorvato/adsorvente.

Contudo, a velocidade de adsorção também pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, estabilidade do material, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO *et al*., 2014). A tendência em geral, é que a velocidade da adsorção diminui com o tempo, especificamente pela diminuição do analito em solução, e o aumento da concentração em fase sólida (BECK *et al*., 1994).

Diferentes modelos são utilizados para descrever ou prever a cinética de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos empregados com maior frequência são baseados na equação de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (BECK *et al*., 1994; YANG; AL-DURI, 2005). São tradicionalmente utilizados na avaliação cinética para a interação de adsorvato/adsorvente.

Em 1947, uma equação de velocidade foi desenvolvida para verificar as taxas de adsorção do analito em soluções aquosas por zeólitas, na qual se verificou que a equação da taxa de adsorção do fenômeno químico cinético é o mesmo obtido com equação pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e dependerá apenas da concentração e da temperatura (YANG; AL-DURI, 2005).

A expressão matemática que representa a teoria da cinética de pseudo-primeira de Lagergren (BECK *et al*., 1994) é a equação (04).

$$\frac{d\,q_t}{dt} = k_1\,(q_e - q_t) \qquad (04)$$

A constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) é k_1, e q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}) em tempo t=0, q_t é a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente em qualquer instante t (mg g^{-1}) (BECK *et al*., 1994; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; NASCIMENTO *et al*., 2014). Integrando-se a equação (04) em condições de limites $t = 0$ a $t = t$; quando $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ produz a forma linearizada a equação (05) da pseudo-primeira ordem (BECK *et al*., 1994; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; NASCIMENTO *et al*., 2014):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1\,t \qquad (05)$$

O valor da constante k_1 pode ser obtido por meio do coeficiente angular do gráfico de ln (q_e - q_t) em função do tempo (NASCIMENTO *et al*., 2014), ou seja, a constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico ln (q_e - q_t) versus t.

De acordo com Ho e Mckay (1999), a expressão matemática descrita para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem na equação (06):

$$\frac{d\,q_t}{dt} = k_2\,(q_e - q_t)^2 \qquad (06)$$

Em que k_2 representa a constante da taxa de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g $mg^{-1}min^{-1}$), q_e a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}) em tempo t = 0, q_t é a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente em qualquer instante t (mg g^{-1}).

Separando as variáveis da equação (06) origina a equação (07).

$$\frac{d\,q_t}{(q_e - q_t)^2} = dt \qquad (07)$$

Integrando a equação (07) para os limites $t = 0$, $t = t$ e $q_t = 0$, $q_t = q_t$ se obtém a equação (08).

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2\,t \qquad (08)$$

Aplicando a linearização na equação (08) se obtêm a equação (09).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2\,q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (09)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser calculados através da intersecção e da inclinação da curva no gráfico (t/q_t) em função de t (NASCIMENTO *et al*., 2014). Para aplicação favorável do modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, o coeficiente de correlação (R^2) deve apresentar um valor próximo a 1.

Onde $h_0 = k_2 q_e^2$ representa a taxa inicial de adsorção com t tendendo a 0. A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h_0 (mg g^{-1} min^{-1}) para t_0.

3.3.4 Modelagem das isotermas

Uma maneira de estudar o potencial de adsorção de um material é aplicar os modelos físico-químicos de adsorção. Os modelos de isotermas são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente e a forma que acontece, para compreender a natureza da interação (BERTOLINI *et al*., 2011).

O estudo de equilíbrio de adsorção e cinética é essencial ao fornecer as informações fundamentais necessárias sobre a capacidade de adsorção (YANG; AL-DURI, 2005). Em um processo de adsorção, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (NASCIMENTO *et al*., 2014).

Para verificar a concentração do soluto que está em equilíbrio, se emprega a fórmula $C_e = C_i - C_f$. Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, em temperatura constante, é possível avaliar a relação entre a quantidade de adsorvato e a massa do adsorvente aplicando a equação (11).

$$qe = \frac{(C_i - C_f).V}{m} \tag{11}$$

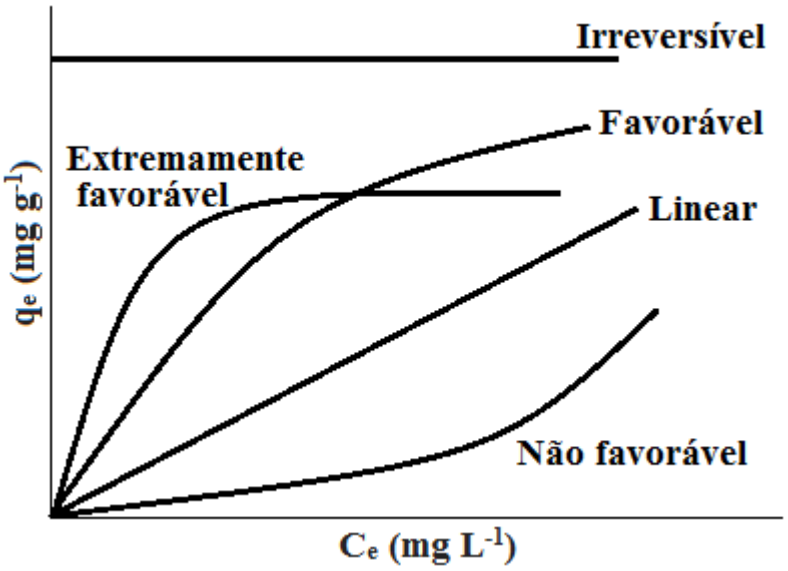
Em que C_f (mg L^{-1}) é a concentração final, e a concentração inicial C_i (mg L^{-1}), o volume da solução V (L), e a *m* (g) é a massa do adsorvente.

Também pode ser expressa de forma matemática a modelagem das isotermas. O gráfico da relação q_e *versus* C_e sugere o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato, e estima a quantidade máxima de soluto que o adsorvente pode adsorver (NASCIMENTO *et al*., 2014).

As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos obtidos podem apresentar-se de várias formas

fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, e podem ser irreversíveis, favoráveis, lineares ou desfavoráveis (Gráfico 1) (NASCIMENTO *et al*., 2014).

Gráfico 1 - Formas possíveis de isotermas de adsorção com relação à capacidade de adsorção.



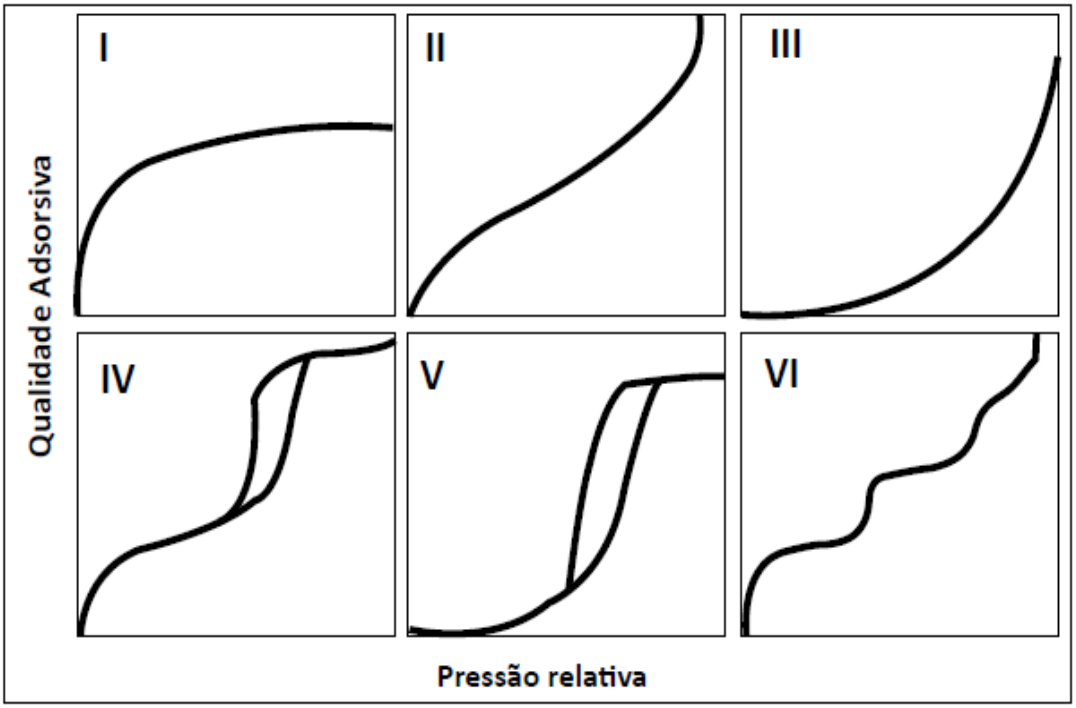
Fonte: Hott, 2016.

A isoterma de forma linear sugere que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução, não é possível estimar a capacidade máxima de adsorção. A isoterma de forma côncava propõe que o processo de adsorção é favorável, indica que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta, para uma baixa concentração em equilíbrio do adsorvato na solução. A isoterma convexa não favorável e também a isoterma irreversível, revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al*., 2014; HOTT, 2016).

Através da análise de adsorção de gases é possível determinar a distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial. Os principais gases utilizados são nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio (NASCIMENTO *et al*., 2014). A quantidade de gás adsorvido por um sólido é proporcional à massa da amostra, depende também da temperatura, pressão e do tipo de sólido e gás. As isotermas de adsorção relacionam a quantidade de gás com a pressão de equilíbrio à temperatura constante (SCHMAL, 2011).

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller ou isoterma BET fornece formato de isotermas possíveis de se analisar informações referente à área específica, e estrutura porosa do material de adsorção em multicamada (NASCIMENTO *et al*., 2014; SCHMAL, 2011). Os resultados experimentais classificam em 6 tipos de isotermas de adsorção (Gráfico 2).

Gráfico 2 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC



Fonte: Nascimento, p. 193, 2014.

A isoterma representada pelo tipo I é característica de sólidos com microporosidade, típica de materiais que apresentam alta seletividade, em que o material adsorvente funciona como verdadeiras peneiras moleculares (NASCIMENTO *et al*., 2014; SCHMAL, 2011). Isoterma do tipo II representa uma monocamada incompleta, ocorre principalmente em materiais macroporosos. Através da isoterma do tipo III, é possível verificar que a quantidade adsorvida tende ao infinito, corresponde à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporos (SCHMAL, 2011).

A isoterma do tipo IV é típica de sólidos mesoporosos, com poros razoavelmente grandes. Em materiais mesoporosos, a curva de adsorção apresenta histerese, sobreposição das curvas quando ocorre adsorção e dessorção moleculares (NASCIMENTO *et al*., 2014; SCHMAL, 2011). Já a isoterma V é característica de sistemas em que moléculas do adsorvato

apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Esta isoterma não é de interesse para análise de estrutura porosa.

A isoterma do tipo VI é obtida através de adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (NASCIMENTO *et al*., 2014). Em geral, atinge igualmente a saturação dos poros apresenta histerese durante a dessorção.

3.3.5 Modelo de Langmuir

O modelo Langmuir baseia-se em um modelo quantitativo de adsorção (NASCIMENTO *et al*., 2014). O processo de adsorção acontece com recolhimento do adsorvato na superfície de um sólido, em monocamada com um número definido de sítios, e cada sítio pode adsorver somente uma molécula. Sendo que, a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio independente da ocupação dos sítios vizinhos, ou seja, não há interações entre as moléculas adsorvidas. Todos os sítios são energeticamente equivalentes, e possuem o mesmo valor de entalpia.

A equação (12) que representa o modelo de isoterma de Langmuir (NASCIMENTO *et al*., 2014).

$$q = \frac{q_e K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{12}$$

O termo q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_e capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorvato e adsorvente (L mg^{-1}), e o C_e concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Quando um fluido entra em contato o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio alcança a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos e dessorvidos na superfície do adsorvente. Possibilitando a identificação da capacidade máxima de adsorção (NASCIMENTO *et al*., 2014). O parâmetro de equilíbrio R_L e correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, o qual é calculado utilizando a equação (13).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{13}$$

Onde C_o é a concentração inicial do soluto em solução (mg L^{-1}). Dependendo do valor de R_L é possível obter informação sobre o processo de adsorção. Quando o $R_L > 1$, o processo de adsorção não é favorável, para o $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável, para $R_L = 0$ indica que é irreversível (NASCIMENTO *et al*., 2014; HOTT, 2016).

Contudo, Brunauer, Emmett e Teller (1938) demonstraram que os sítios não são todos igualmente ativos, não são todos energeticamente equivalentes e variam com a temperatura, e a energia de adsorção depende do grau de cobertura, portanto, as moléculas adsorvidas interferem na adsorção dos sítios vizinhos (SCHMAL, 2011). Como o modelo para a isoterma de Langmuir é um conjunto de sítios de adsorção uniformes, muitos casos de adsorção não se ajusta a esta isoterma, visto que a superfície pode existir a não uniformidade dos sítios de adsorção.

3.3.5.1 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (CASTELLAN, 2002). Este é um modelo empírico que pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO *et al*., 2014). Empregando a equação (14).

$$qe = K_F \ Ce^{1/n} \tag{14}$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}), 1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, e K_F constante da capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}).

Em geral, uma adsorção favorável é aquela que tende a ter um valor de n, constante de Freundlich, entre 1 e 10. Onde n representa a intensidade da adsorção. Quanto maior o valor de n, menor valor de 1/n, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO *et al*., 2014). Por outro lado, quando o valor 1/n for igual a 1 indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de 1/n for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre o adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO *et al*., 2014).

Por se tratar de uma relação empírica, a equação de Freundlich permite observar que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito quando a concentração da solução aumenta (HARO, 2013). No entanto, a isoterma de Freundlich falha quando a concentração ou pressão do adsorvato é muito alta (ATKINS; PAULA, 2008).

3.3.5.2 Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson desenvolveram um modelo matemático utilizado para caracterizar o processo de adsorção contendo três parâmetros empíricos. A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich. É amplamente usado como um complemento para o modelo de Langmuir e Freundlich. Pode ser aplicada para processos de adsorção em amplas faixas de concentração. O parâmetro α pode assumir valores entre 0 e 1, quando α tende a 1, aproxima-se do modelo Langmuir para sistemas com baixas concentrações, e quando α tende a zero assume a forma de Freundlich, em sistemas com concentrações elevadas (NASCIMENTO *et al*., 2014). O parâmetro α está relacionado com a heterogeneidade do sistema. Quando assume valores próximos a zero (0) o modelo indica que o sistema é heterogêneo, já para valores próximos de um (1), o modelo se reduz a isoterma de Langmuir, indicando que o sistema é homogêneo (REDLICH; PETERSON, 1959).

O modelo matemático de Redlich-Peterson de forma não linearizada (Equação 15) é usada para ajustar isotermas de adsorção:

$$qe = \frac{K_1 . C_e}{1 + K_2 . \mathrm{Ce}^{\alpha}} \tag{15}$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Síntese do adsorvente MCM-41

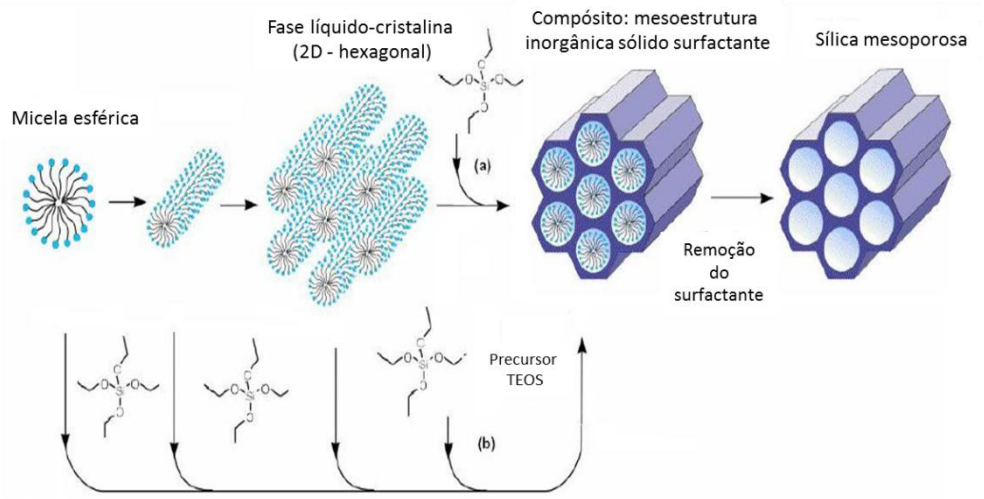
Todos os materiais utilizados foram sintetizados no Laboratório Multiusuário da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus Mucuri, em Teófilo Otoni.

A síntese da MCM-41 seguiu a metodologia desenvolvida por Beck *et al*., (1994), com algumas alterações, para a obtenção do material de interesse Beck *et al*., (1992, 1994) relataram que o diâmetro e forma dos poros do material MCM-41, geralmente dependem do comprimento da cadeia do tensoativo usado na reação. O agente direcionador, normalmente é um composto orgânico, e formador de estrutura ordenada.

Para a síntese do material MCM-41 utilizou-se o reagente brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (1,63 g; 4,47 mmol; Vetec) dissolvido numa mistura aquosa de hidróxido de sódio aquoso (10,0 mL; 1 mol L^{-1}; Aldrich) e água destilada (30,0 mL). Em seguida foi adicionado o tetraetilortossilicato (TEOS) (3,70 mL; 17,00 mmol; Aldrich) gota a gota. A mistura foi agitada a temperatura de 25°C, durante 24 h, com pH em torno de 12. O pH foi ajustado em pH 7, através de lavagens com água destilada. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água destilada, secos e calcinados a temperatura de 600°C na mufla, durante 5 h sob um fluxo de ar (100 mL min^{-1}).

A síntese destes silicatos foi obtida pelo método sol-gel. Durante a síntese, os surfactantes podem formar micelas cilíndricas, esféricas, lamelar ou mesmo outros arranjos em soluções aquosas. Um esquema simplificado das etapas de obtenção dos poros hexagonais da MCM-41 é representado na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo para formação da MCM-41

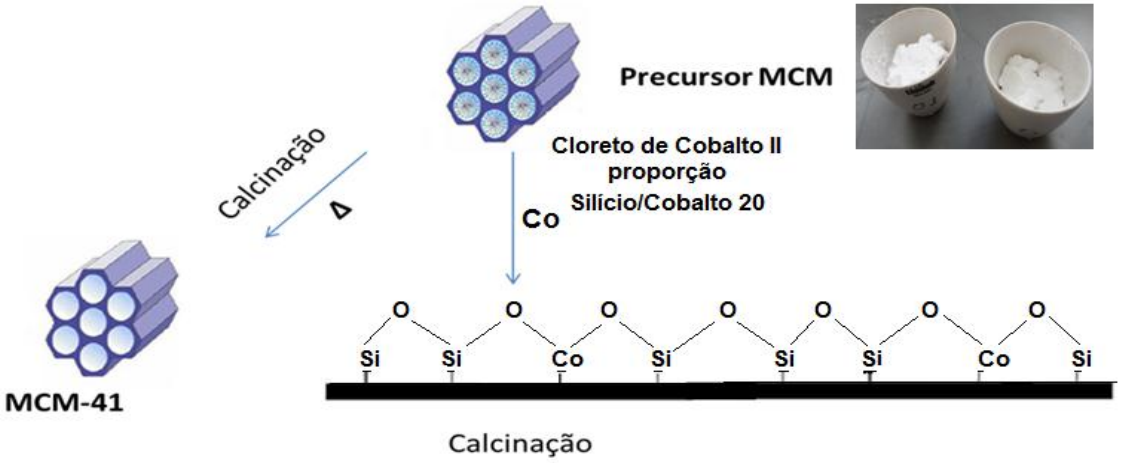


Fonte: (CIESLA; SCHUTH, 1999) imagem adaptada.

4.2 Síntese do material MCM-41 modificado com cobalto (Co-silicato)

Para o processo de modificação do silicato, com inserção de átomos de cobalto, a solução anterior passou por um processo de secagem em estufa à 65ºC e foi adicionada a uma solução contendo íons Co^{2+} (Cloreto de Cobalto II) solubilizados em 30 mL de água destilada. A proporção silício/cobalto foi de 20. A mistura foi agitada durante 1h sem aquecimento com pH em torno de 7. Ao final, o sólido obtido foi filtrado, lavado, seco e calcinado a 550ºC durante 5 h sob um fluxo de ar (100 mL min^{-1}). A Figura 3 ilustra a modificação da MCM-41 após a introdução de cobalto na estrutura do silicato.

Figura 3 - Esquema de preparação do material MCM-41 e Co-silicato



Fonte: (ZHOU *et al*., 2014) imagem adaptada.

4.3 Solução de Bisfenol-A

Foram preparadas soluções de bisfenol-A com concentrações de 5, 50,100, 200, 300 e 500 mg L^{-1} usando o bisfenol-A (98% Aldrich). Para facilitar a solubilidade do bisfenol-A em água, a massa calculada do bisfenol-A para preparar de 100 mL de solução de bisfenol-A, foi inicialmente solubilizada em 10 mL de etanol (99%), em seguida acrescentado água até o volume 100 mL.

4.4 Caracterização dos materiais sintetizados

A caracterização dos materiais foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), com a colaboração do Professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira e no Centro de Microscopia da UFMG.

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. As imagens foram obtidas em um equipamento da marca JEOL JSM - 6360LV.

Os padrões de difração dos materiais foram obtidos em um equipamento SHIMADZU, modelo XRD-7000, munido de um tubo de cobre, com 2θ entre 1 e 10° e velocidade de varredura de $1°min^{-1}$.

Os valores de área específica (BET) foram obtidos em um equipamento *Quantachrome Autosorb1*, situado no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio (gasoso) com 40 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (100 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 200°C, durante 15 horas, antes da análise. Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), pelo método BJH para determinação do diâmetro de poro.

Os perfis de TPR foram obtidos utilizando o equipamento Chembet-3000 (Quantachrome), sob fluxo de 80 mL/min de uma mistura de 5% de H_2 em N_2, detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 32. A taxa de aquecimento do forno, com controle de temperatura, foi de $10°min^{-1}$ de 30°C a 900°C.

Para as medidas de Potencial Zeta foi pesado 0,05 g de cada material e adicionado 10 mL de solução tampão Tris. Colocou-se no ultrassom por 1 hora, para melhor dispersão do material em solução. As medidas foram obtidas através da utilização do equipamento Zetasizer Nano Ranger, Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS.

4.5 Estudos de Adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção os testes foram realizados à temperatura de 25ºC± 1ºC em pH 3, 6 e 9 em batelada, usando solução de bisfenol-A em intervalos de concentração de 5-500 mg L^{-1}.

As condições dos testes de adsorção de cada ensaio, foram 10 mL de bisfenol-A com 20 mg do adsorvente. A mistura soluto-solvente foi mantida sob agitação constante, e

tempo de contato de 24 horas. Após esse período, a solução foi centrifugada à 6000 rpm, e o sobrenadante foi analisado em um espectrofotômetro duplo feixe modelo AJX-6100PC no comprimento de onda 225 nm, comprimento de onda de absorção máxima do bisfenol-A.

O estudo da cinética de adsorção foi realizado em batelada, sob agitação, à temperatura de 25ºC e em três diferentes pH 3, 6 e 9. Para tanto, foi utilizado 20 mg dos adsorventes e 10 mL de solução na concentração de 5 mg L^{-1}. Os materiais ficaram em contato por uma variação e tempo de 0-300 min. A concentração do sobrenadante foi monitorada por um espectrofotômetro UV-VIS. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difratometria de raio-X, Energia Dispersiva de raio-X (EDS), Redução à Temperatura Programada, Adsorção e dessorção de nitrogênio (área específica BET), Espectroscopia na Região do Infravermelho, e Medidas de Potencial Zeta. Os resultados obtidos são descritos abaixo.

5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

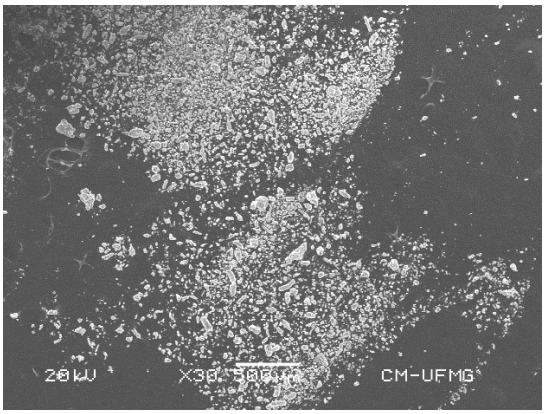
A morfologia das amostras MCM-41 e Co-silicato foram obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas foram ampliadas 30 e 1.200 vezes, como mostrado nas Figuras 4. As imagens 30 vezes ampliadas (a_1 e b_1) não revelam diferenças morfológicas entre os materiais, com o aumento da ampliação para 1.200 vezes (imagens a_2 e b_2). Nota-se que, tanto o MCM-41 quanto o Co-silicato, são compostos constituintes de partículas com formatos irregulares. Os tamanhos das partículas foram mensurados, como mostrado nas imagens a_3 e b_3, e revelam que ambos os materiais apresentam tamanhos variados de partículas.

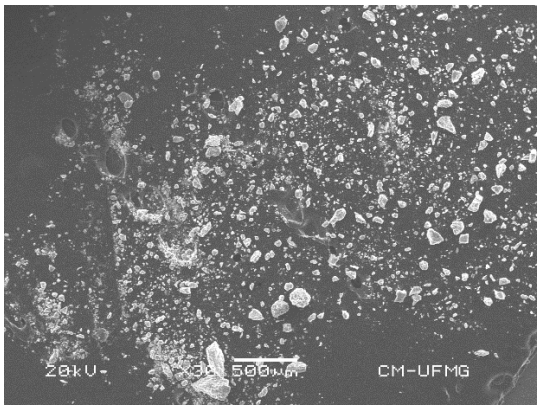
Através da Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (EDS) foi possível observar uma microanálise composicional qualitativa, de uma determinada área, de cada uma das amostras. Nota-se que a amostra MCM-41 (Gráfico 3) é composta por silício e oxigênio,

o material Co-silicato (Gráfico 4) apresentou presença de silício, oxigênio e cobalto, o que está em consonância com a incorporação de cobalto no silicato.

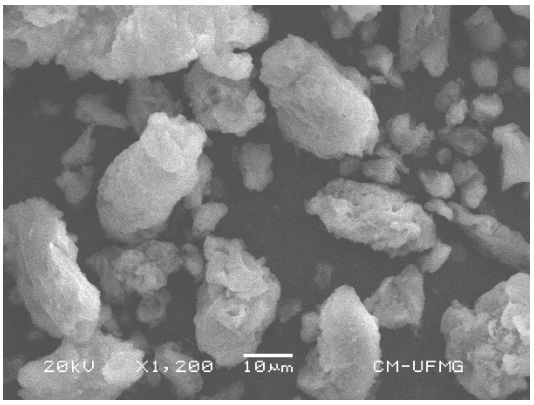
Figura 4 - Imagens de MEV dos materiais. Coluna a) MCM-41 e coluna b) Co-silicato

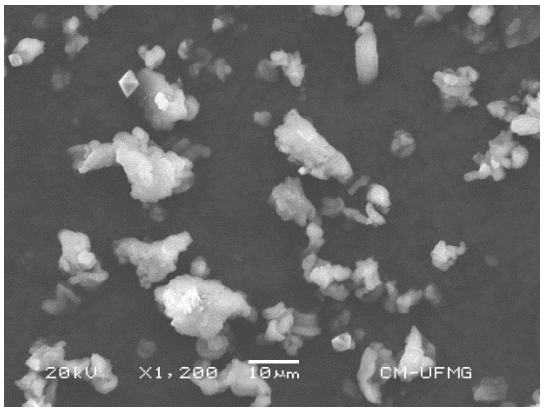
(a) MCM-41 **(b) Co-silicato**



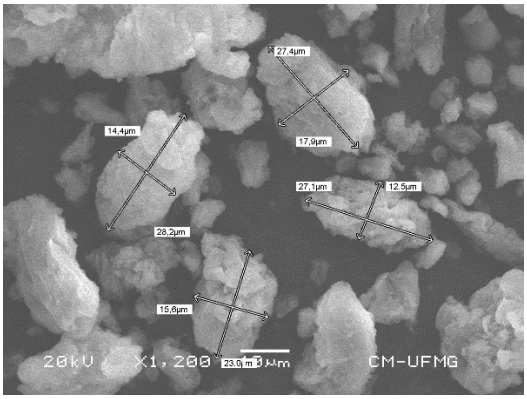


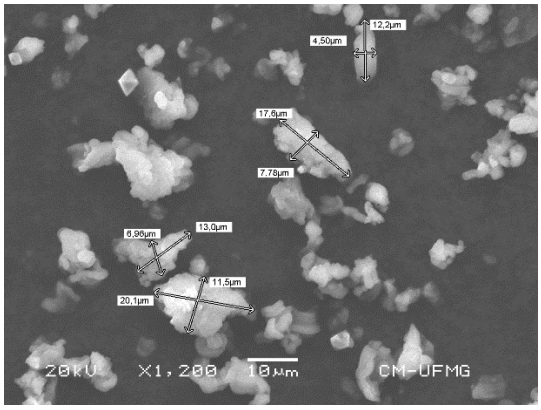
a_1 b_1





a_2 b_2

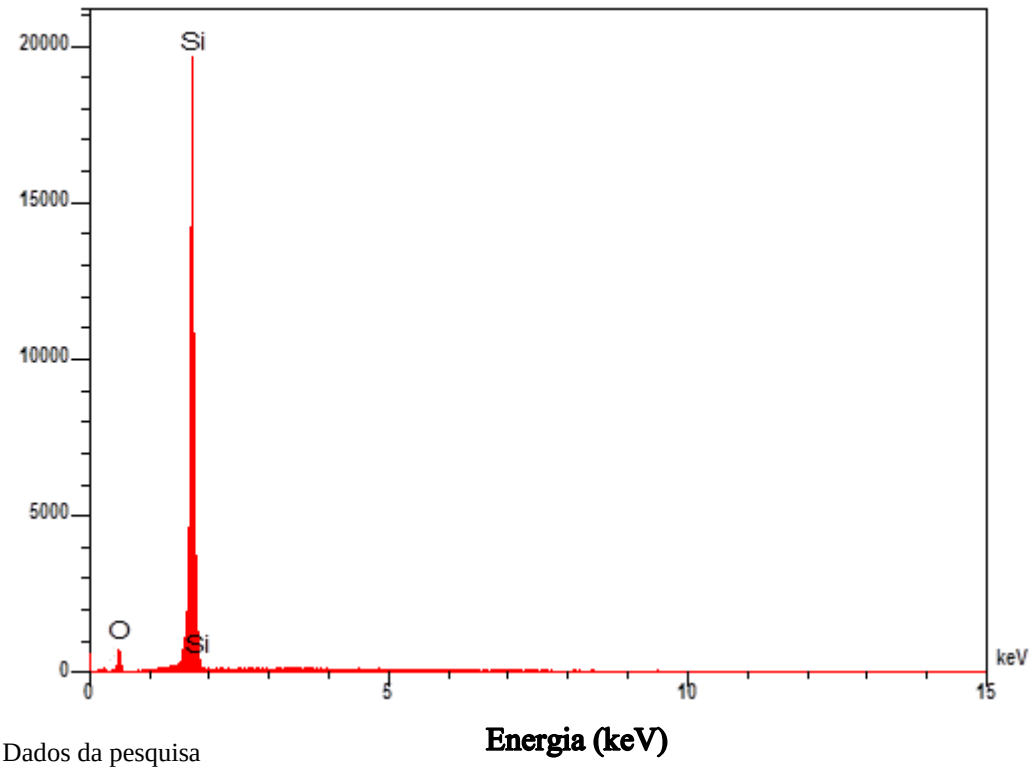




a_3 b_3

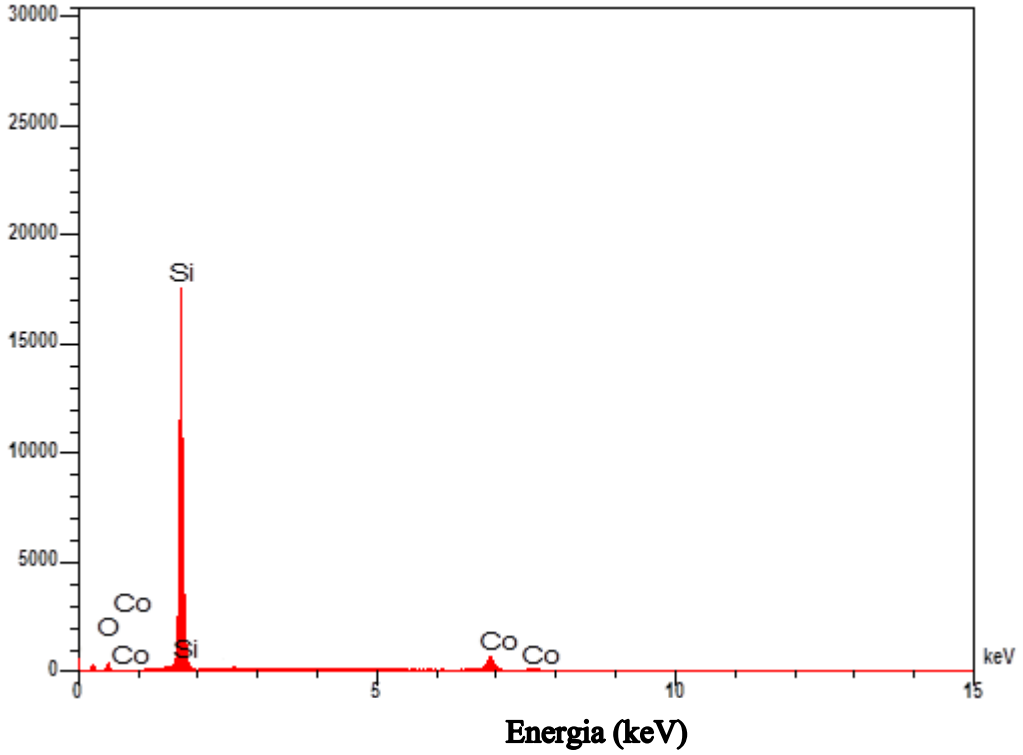
Fonte: Dados da pesquisa

Gráfico 3 - Espectros EDS para MCM-41



Fonte: Dados da pesquisa

Gráfico 4 - Espectros EDS para Co-silicato



Fonte: Dados da pesquisa

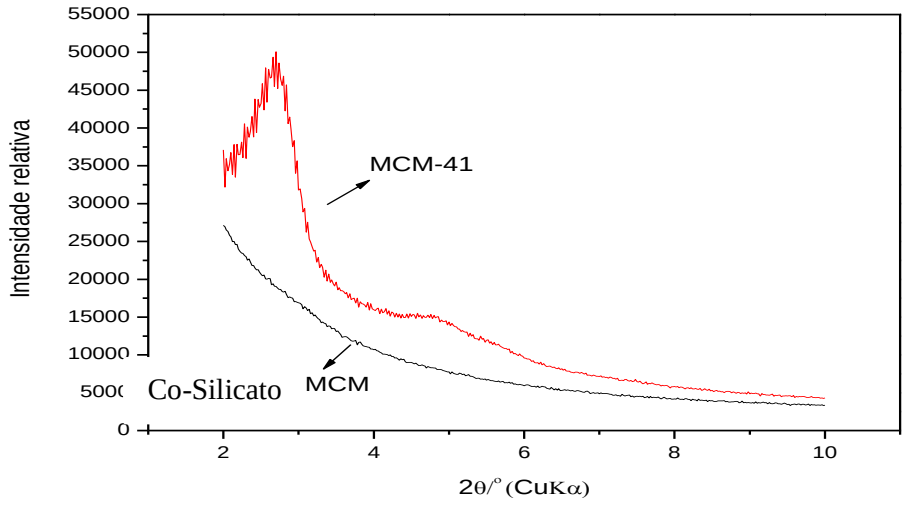
5.2 Difratometria de raio-X

Silicatos mesoporosos da família M41S apresentam padrões distintos e bastante conhecidos com picos de difração em 2θ = 2, que são referentes ao arranjo hexagonal da estrutura (BECK *et al*.,1994). É importante ressaltar, que o arranjo dos átomos nesses materiais, não é cristalino. Dessa forma, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, a que as reflexões observadas no difratograma são atribuídas. Os resultados da análise de DRX das amostras são mostrados no Gráfico 5.

Através dos difratogramas de raios-X é possível observar e comparar a modificação da estrutura dos poros antes e após a incorporação de cobalto na estrutura da MCM-41 (Gráfico 5). Para a MCM-41, o pico de difração característico relativo ao arranjo hexagonal da estrutura é observado em 2θ entre 2 e 3, este pico é referente ao plano 100 e é um indicativo de ordenamento hexagonal e mesoporosidade (BECK *et al*.,1994).

Após a modificação da MCM-41 com cloreto de cobalto (II), não foi possível observar a reflexão característica, indicando que houve uma redução/destruição do ordenamento hexagonal da estrutura do silicato, devido a introdução de íons cobalto na MCM-41.

Gráfico 5 - Padrão de DRX para as amostras MCM-41 e Co-silicato



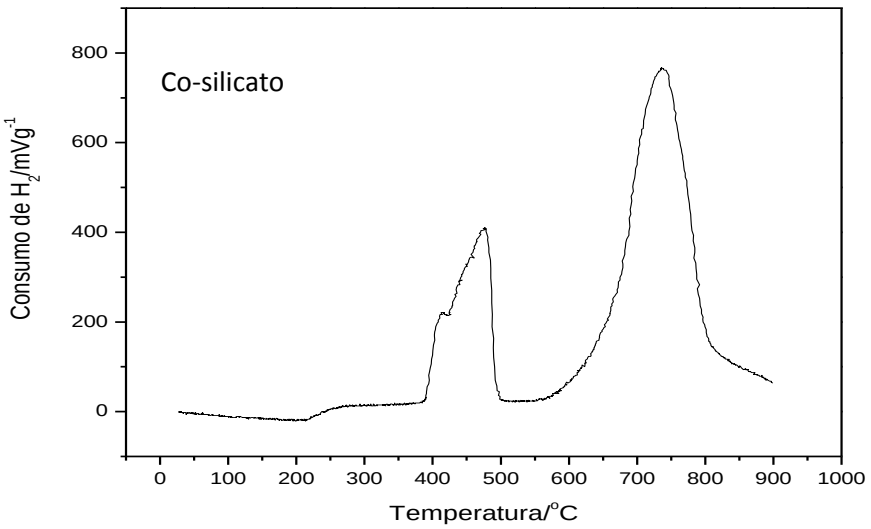
Fonte: Dados da pesquisa

5.3 Redução a Temperatura Programada

O emprego da técnica RTP (Redução a Temperatura Programada) permite observar as fases metálicas redutíveis. O material modificado com cobalto foi submetido ao estudo por redução à temperatura programada; para tanto, realizou-se uma varredura de temperatura com taxa de aquecimento programada, sob fluxo de uma mistura dos gases N_2/H_2. A utilização desta técnica é de grande importância, pois é possível conhecer as mudanças das fases de cobalto durante o processo de redução, bem como aferir sobre a reatividade das espécies de cobalto presentes no adsorvente. O perfil RTP de Co-silicato está apresentado no Gráfico 6.

Estudos reportam que materiais a base de cobalto exibem dois estágios de redução, inicialmente o Co_3O_4 é reduzido a CoO e, posteriormente, redução do CoO a Co^o (MARTÍNEZ *et al*., 2007; BIANCHI *et al*., 2001; SEXTON *et al*., 1986). O perfil de RTP-H_2 do adsorvente Co-silicato apresentou dois picos de redução, o primeiro 450°C, referente à redução da espécie Co^{3+} para Co^{2+} e o segundo referente a redução de Co^{2+} para Co^0, conforme reportado por Bianchi *et al*. (2001).

Gráfico 6 - Perfil de RTP-H_2 do material Co-silicato



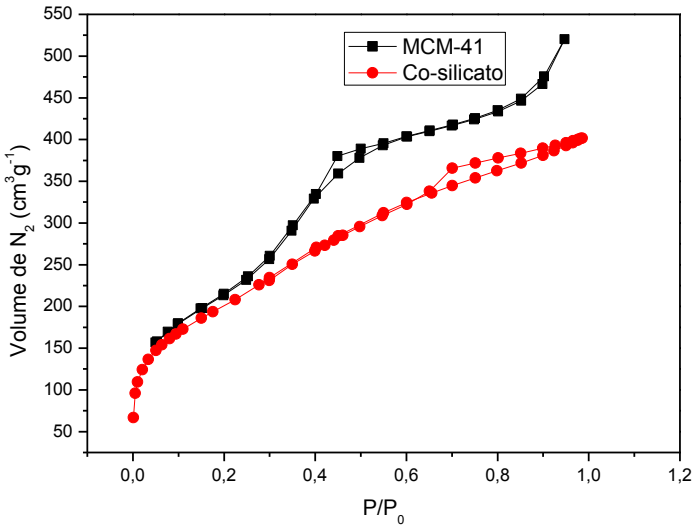
Fonte: Dados da pesquisa

5.4 Adsorção/ dessorção de Nitrogênio (Área específica BET)

O conjunto de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (área específica BET) Brunauer *et al*. (1938) e as correspondentes distribuições de tamanho de poros, seguindo o método BJH de acordo com Barrett; Joyner e Halenda (1951), estão apresentados abaixo nas Gráficos (7 e 8).

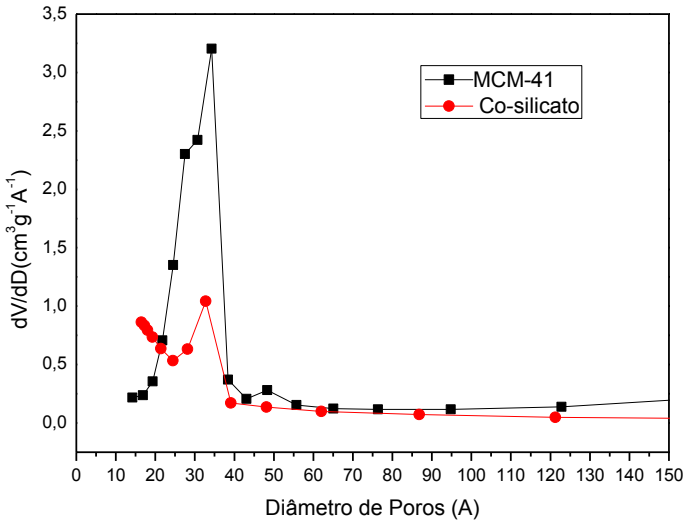
As amostras exibiram isotermas do tipo IV, característica dos materiais mesoporosos e um tipo de ciclo de histerese relacionado ao preenchimento dos mesoporos, devido à condensação por capilaridade. Os materiais sintetizados apresentaram altas áreas específicas com valores de 988 $m^2 g^{-1}$ para MCM-41 e de e 729 $m^2 g^{-1}$ para o Co-silicato Gráfico 7. A distribuição de tamanho de poros em ambas as amostras se concentram na região de mesoporos, de acordo com Gráfico (8), o que sugere que a síntese foi satisfatória e a mesoporosidade do material foi mantida, mesmo apósa modificação com íons cobalto na estrutura da MCM-41.

Gráfico 7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais MCM-41 e Co-silicato.



Fonte: Dados da pesquisa

Gráfico 8 - Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH dos materiais MCM-41 e Co-silicato



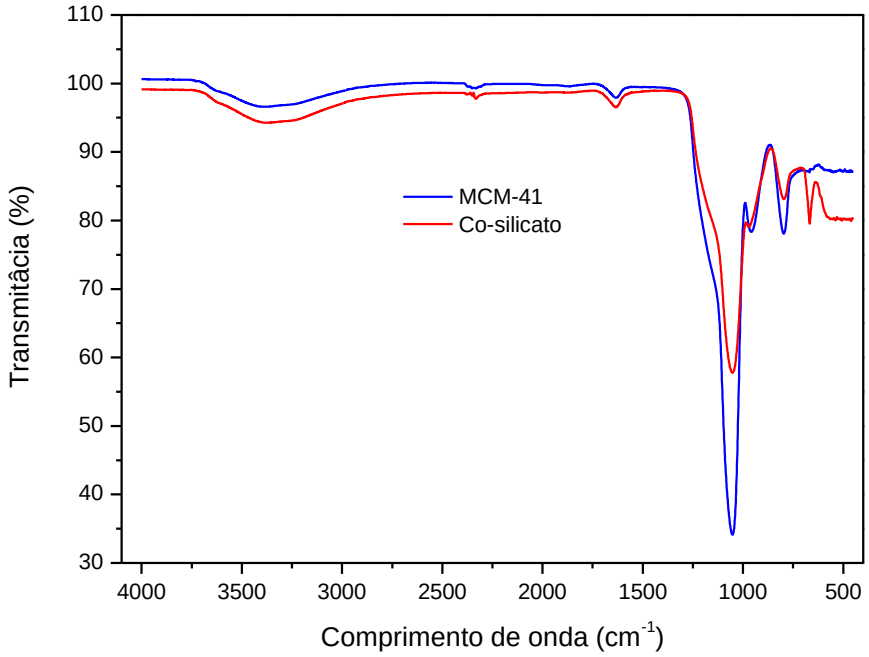
Fonte: Dados da pesquisa

5.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A partir da espectroscopia na região do infravermelho dos materiais MCM-41 e Co-silicato, observou as principais bandas de absorção no intervalo de 4000-400 cm^{-1}, como mostrado no Gráfico 9.

As bandas observadas na região do infravermelho entre 3200-3650 cm^{-1} estão relacionadas aos grupos hidroxila (O-H) livres (SOLOMONS, 2006). Já as bandas em 1046 cm^{-1} da amostra do material MCM-41, e em 1056 cm^{-1} do Co-Silicato estão relacionados com aos modos de vibração de alongamento assimétricas de O-Si-O. Ambos os materiais exibem uma banda em 960 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação Si-OH, interpretada também em termos de sobreposição de ambas as vibrações Si-O-Si e ligação Si-O-Co (BHOWARE; SINGH, 2007; OLIVEIRA, 2014), a interpretação em função da ligação Si-O-Co, sugere que é possível íons cobalto como elemento dopante na rede MCM-41. A banda identificada em 804 cm^{-1} da amostra MCM-41, e 780 cm^{-1} da amostra MCM-41 é atribuída à vibração de alongamento de forma simétrica, Si-O-Si, conforme a literatura (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; OLIVEIRA, 2014; BHOWARE; SINGH, 2007; LIU *et al*., 2013; CHEN *et al*., 2015).

Gráfico 9 - Espectros na Região do Infravermelho dos materiais MCM-41 e Co-silicato



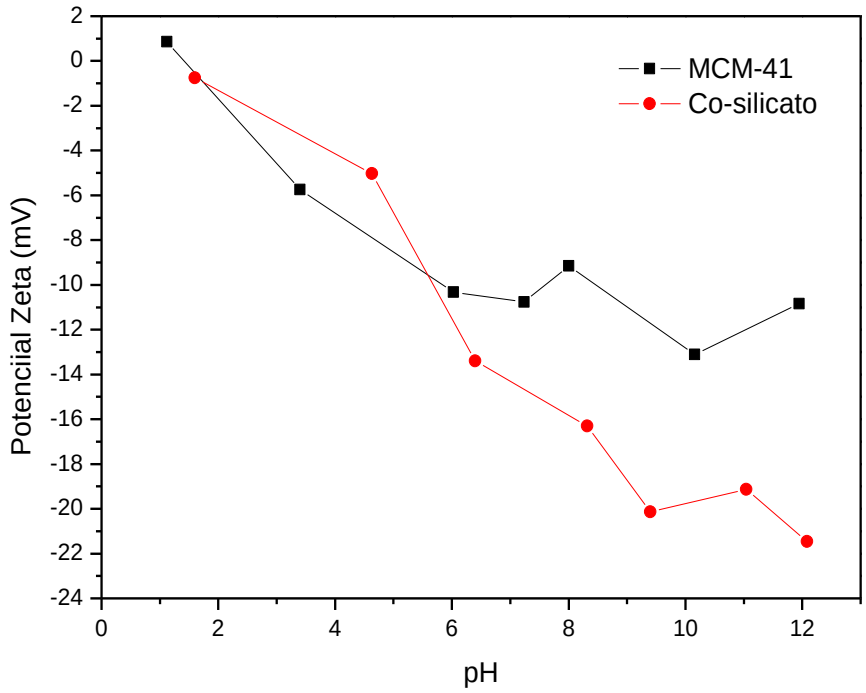
Fonte: Dados da pesquisa

5.6 Medidas de Potencial Zeta

O comportamento das cargas na superfície dos materiais adsorventes utilizados está no Gráfico 10. Nota-se que o material MCM-41 apresenta um ponto isoelétrico (PIE) em pH 1,0-12,0 em valores superiores de pH, os valores negativos de potencial Zeta (LIU *et al.*, 2013) permitem inferir que as cargas na superfície são negativas; para o material Co-silicato verifica-se o mesmo comportamento do material MCM-41, com exceção ao PIE, uma vez que o mesmo apresentou valores de potencial Zeta negativos em toda a faixa de pH. Verifica-se que a modificação com cobalto na MCM-41 causou uma diminuição significativa no potencial Zeta à medida que se aumenta o pH.

Os materiais foram avaliados neste trabalho em pH 3, 6 e 9, sendo possível inferir que as cargas presentes na superfície podem não influenciar de forma tão significativa na adsorção, uma vez que ambos os materiais apresentaram cargas negativas nas superfícies e produz uma repulsão entre as espécies vizinhas. Uma característica que indica ser relevante é referente ao adsorvato. A solução de bisfenol-A utilizada nos ensaios de adsorção possui o pKa entre 9,6-10,2 (TAY; RAHMAN; ABAS; 2012).

Gráfico 10 - Potencial Zeta em função do pH



Fonte: Dados da pesquisa

5.6.1 Testes de Adsorção

Os testes experimentais de adsorção foram realizados em triplicata, a temperatura ambiente média de 25°C (± 2°C), no laboratório multiusuário do ICET da Universidade Federal dos Vales Jequitinhonha e Mucuri no Campus Teófilo Otoni.

5.6.2 Determinação da concentração ótima para os testes de adsorção

Os testes experimentais foram realizados para avaliar a eficiência dos adsorventes MCM-41 e Co-silicato na adsorção do contaminante bisfenol-A. As soluções analisadas foram de concentrações 5, 50, 100, 200 e 500 mg L^{-1} em pH 3, 6 e 9. Utilizou-se em cada teste, o volume 10 mL da solução bisfenol-A e 20 mg do adsorvente. A quantidade de bisfenol-A adsorvida foi monitorada através de espectroscopia UV/Vis, após o tempo de 24 h de contato com os adsorventes. Os testes foram realizados à uma temperatura de 25ºC.

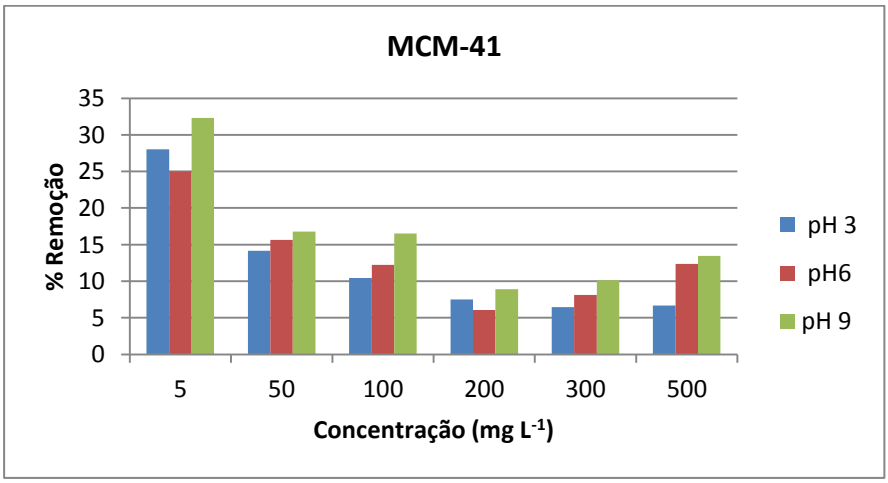
A eficiência da remoção foi determinada considerando absorbância inicial no tempo zero, e a absorbância final no tempo de equilíbrio da adsorção. Os valores da absorbância no tempo de equilíbrio de adsorção foram obtidos no comprimento de onda (λ) 225 nm. A porcentagem de remoção da remoção foi determinada aplicando a (Equação 16)

$$Eficiência\ (\%) = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i}\ .100 \qquad (16)$$

As porcentagens de remoção do bisfenol-A são apresentadas nos Gráficos (11 e 12). Nota-se que, o material MCM-41 apresentou uma considerável capacidade de remoção, somente na menor concentração 5 mg L^{-1}, isso pode estar relacionado ao seu caráter hidrofílico. Já que materiais que apresentam caráter hidrofílico, indicando ter pouca afinidade ou nenhuma por espécie aniônica e compostos orgânicos (HARO, 2016). Dessa forma, o fenômeno de adsorção de poluentes orgânicos é influenciado pela composição química da superfície do adsorvente e grau de ionização do adsorvato.

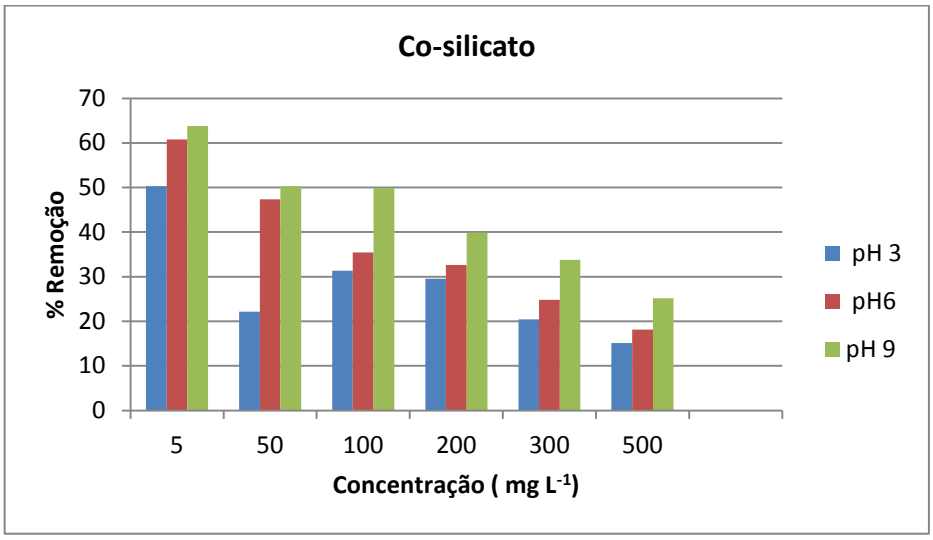
A remoção do bisfenol-A em solução 5 mg L^{-1} com o adsorvente MCM-41 foi de aproximadamente 33%, enquanto com adsorvente Co-silicato a remoção foi de aproximadamente 62%. A partir da análise dos resultados verifica-se uma melhor capacidade de adsorção do bisfenol-A em Co-silicato, com destaque para a os testes realizados em pH 6 e 9 e nas concentrações 5, 50 e 100 mg L^{-1}, em que nota-se uma porcentagem de remoção em torno de 50%.

Gráfico 11 - Remoção do bisfenol-A por material MCM-41



Fonte: Dados da pesquisa

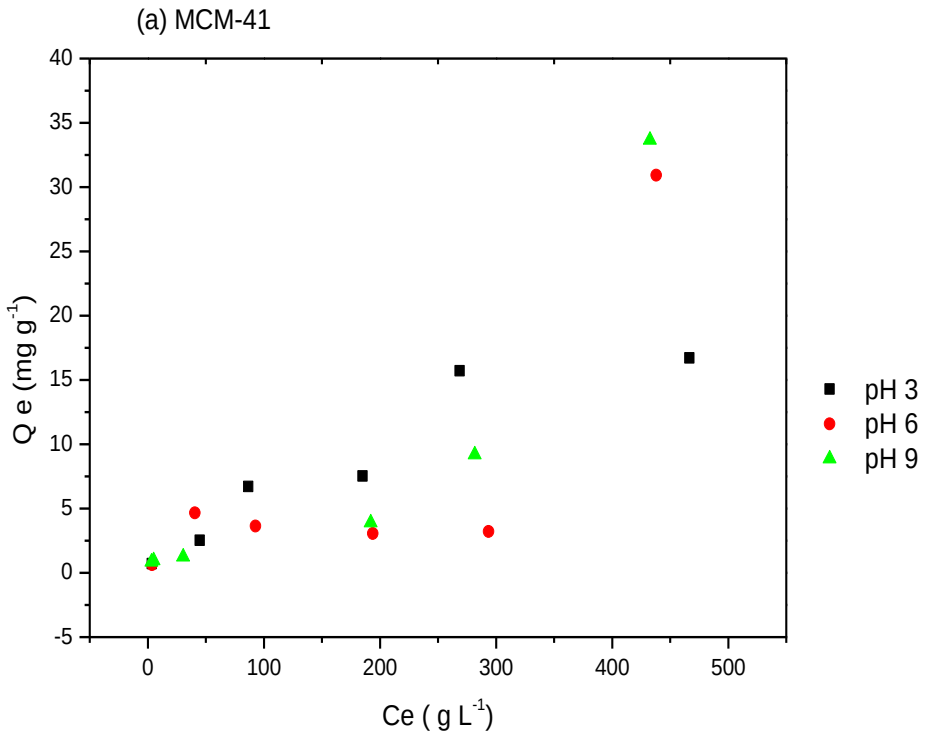
Gráfico 12 - Remoção do bisfenol-A por material Co-silicato

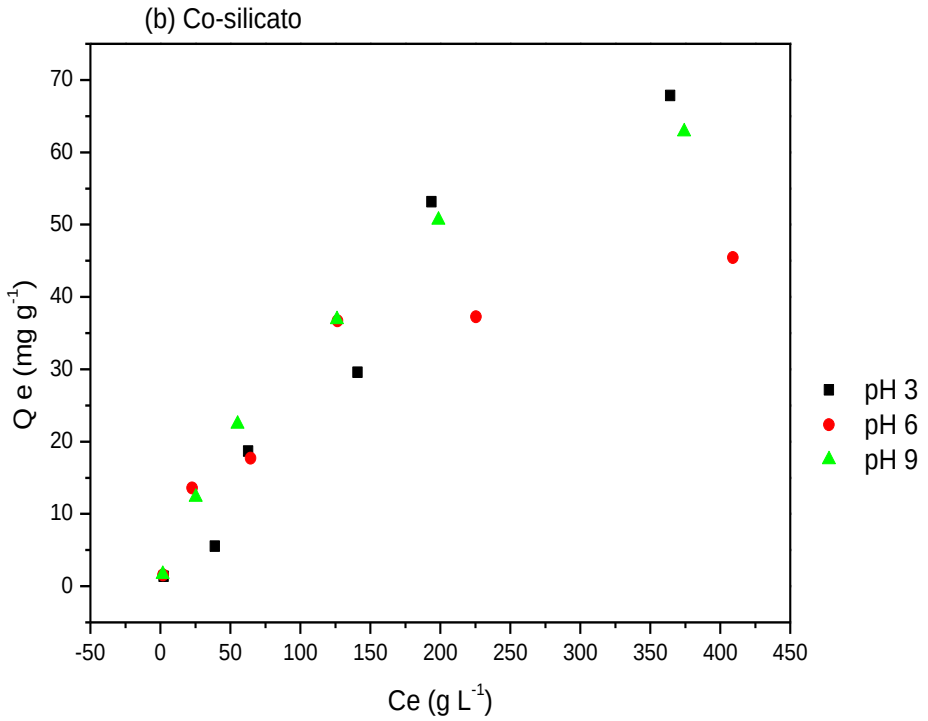


Fonte: Dados da pesquisa

Os resultados obtidos nos testes de adsorção 24 h foram utilizados para analisar a relação entre a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução (C_e), e a capacidade de adsorção do adsorvente (Q_e). A adsorção do bisfenol-A atingiu 33,7 mg g^{-1} de remoção no material MCM-41 (Gráfico (13 - a) em pH 9, e 67,9 mg g^{-1} no Co-silicato (Gráfico (13 - b) em pH 3. Estes resultados mostram que a modificação do material MCM-41 potencializou a capacidade de adsorção do bisfenol-A, mesmo após a modificação textural do material, em que houve redução da área específica.

Gráfico 13 - Capacidade de adsorção do bisfenol-A em materiais MCM-41 e Co-silicato em pH 3, 6 e 9.





Fonte: Dados da pesquisa

5.6.3 Isotermas de adsorção

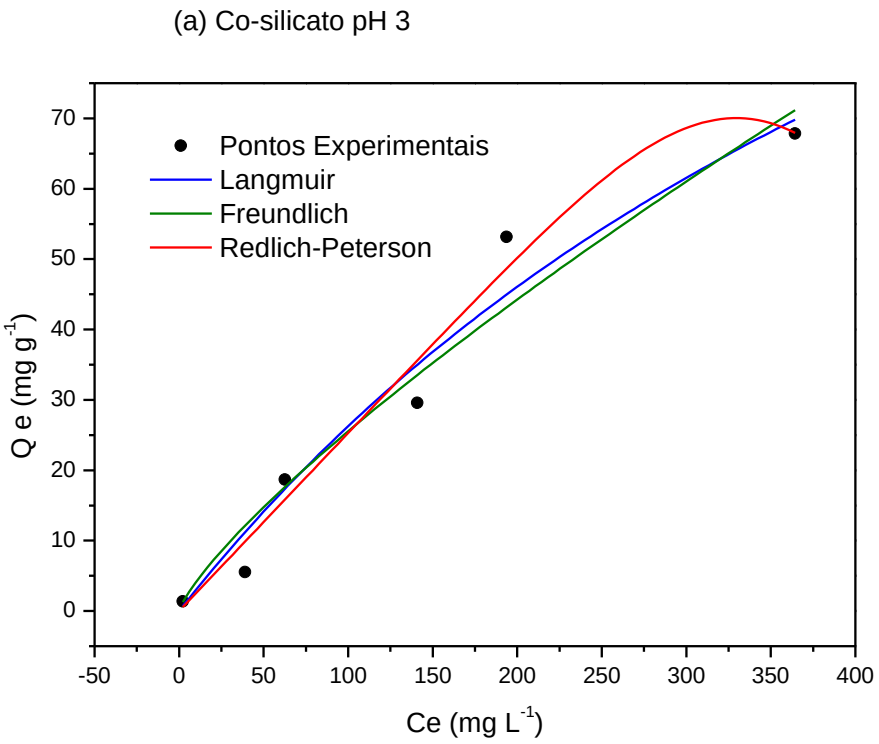
As isotermas de adsorção do bisfenol-A nos materiais MCM-41 e Co-silicato foram obtidas com as melhores condições experimentais com as soluções de bisfenol-A nas concentrações 5, 50, 100, 200 e 500 mg L^{-1} em pH 3, 6 e 9, temperatura 25ºC, no tempo de equilíbrio de 24 horas.

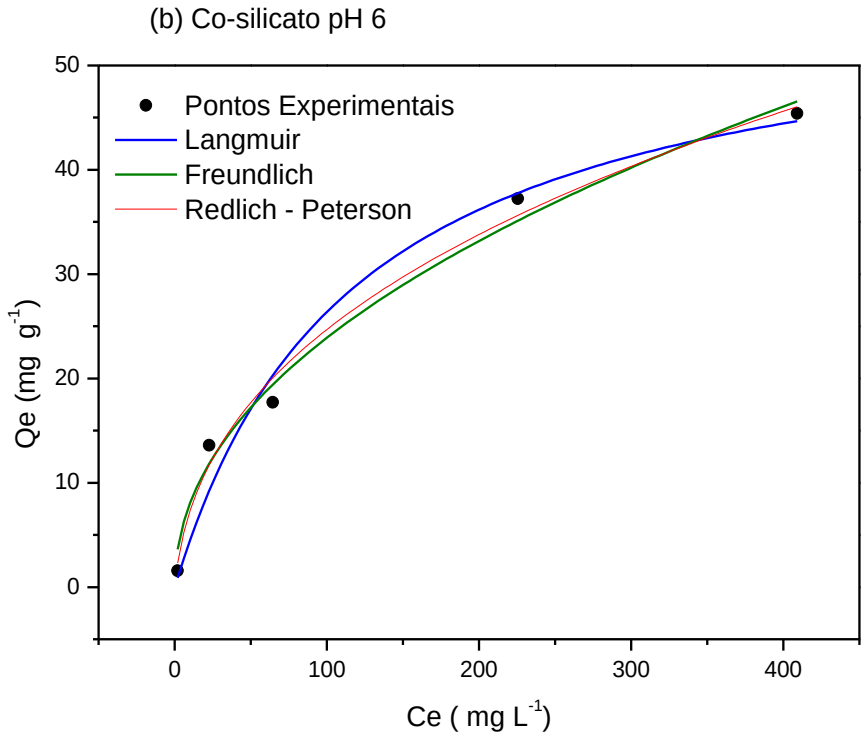
Foram aplicados os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson, para avaliar como o adsorvato interage com o adsorvente. As relações C_e/q_e obtidas para o material MCM-41 mostraram baixa capacidade de adsorção de bisfenol-A. Dessa forma, os ajustes foram obtidos somente para o material Co-silicato. Os perfis de ajustes e os valores obtidos estão representadas no Gráfico 14 e Quadro 3.

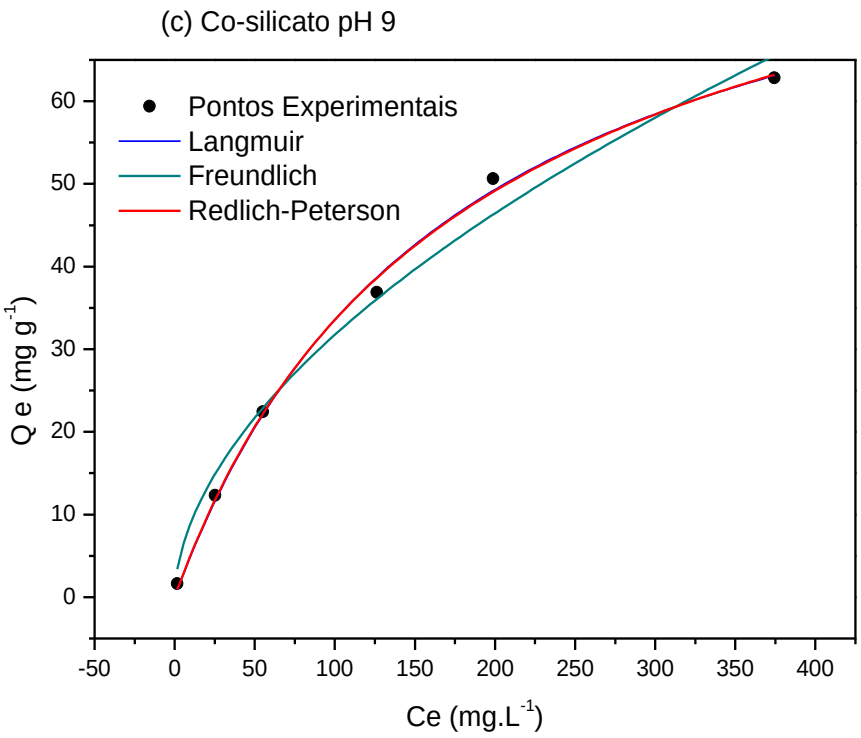
A partir dos valores obtidos, através dos três modelos matemáticos de isotermas, nas diferentes condições de pH (3, 6 e 9) nota-se que há um excelente valor do coeficiente de correlação (R^2) em todos os modelos aplicados. Entretanto, há uma maior homogeneidade no modelo Redlich-Peterson, ao se observar os valores do coeficiente de correlação em pH 3 (R^2= 0,9641) , pH 6 (R^2 = 0,98348) e pH 9 (R^2 = 0,99592).

O modelo matemático para a isoterma de Redlich-Peterson destaca que, se o valor de α é igual a 1, a isoterma de Redlich-Peterson é reduzida para a de Langmuir e, quando o termo K_2 é muito maior que um, o modelo aproxima-se da Equação de Freundlich. Neste trabalho, os valores de α são menores que 1 em pH 6 e pH 9 (0,61 e 0,98, respectivamente), e em pH 3, α = 6,26.

Gráfico 14 - Isoterma adsorção de Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson para adsorção de bisfenol-A. (a) Co-silicato pH 3; (b) Co-silicato pH 6; (c) Co-silicato pH 9.







Fonte: Dados da pesquisa

Quadro 3 - Parâmetros de ajuste da regressão não linear das isotermas Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson para bisfenol-A de adsorção em Co-silicato pH 3, 6 e 9.

Isoterma	Parâmetros	Espécies Co-silicato – pH		
		pH 3	pH 6	pH 9
Langmuir	$Q_{max.}$ (mg g^{-1})	187,44	57,59	92,86
	K_L (L mg^{-1})	0,0016	0,0085	0,0057
	R^2	0,95	0,97	0,99
Freundlich	K_F (L g^{-1})	0,66	2,71	2,53
	1/n	0,79	0,47	0,55
	R^2	0,94	0,98	0,98
Redlich-Peterson	K_1 (L g^{-1})	0,25	1,99	0,54
	K_2 (L mg^{-1})	$3{,}18.10^{-17}$	0,43	0,0072
	α	6,26	0,61	0,96
	R^2	0,96	0,98	0,99

Fonte: Dados da pesquisa

Valores da capacidade de adsorção de alguns diferentes materiais utilizados na adsorção de bisfenol-A, reportados na literatura, incluindo os dados deste trabalho, encontram-se no Quadro 4. Os dados estão organizados segundo as principais informações destacadas.

Quadro 4 - Material utilizados na adsorção do Bisfenol-A

Material usado na adsorção bisfenol-A	[a] Capacidade de adsorção (mg g^{-1})	Área superfície BET (m^2 g^{-1})	Diâmetro dos poros (nm)	[b] pH faixa de estudo	Referência
MCM-41	16,70	988	20-40	3	NOSSO ESTUDO
MCM-41	30,93	988	20-40	6	
MCM-41	33,67	988	20-40	9	
Co-silicato	187,44	729	25-35	3	
Co-silicato	57,59	729	25-35	6	
Co-silicato	92,86	729	25-35	9	
Argila inorgânica-orgânica					
$O_{1.0}$–Mt	109,89	10.72	18,74	5-6	Rathnayake *et al*., 2016
$O_{1.0}$–Al–Mt	102.04	11.71	19,47		
C_{400}–Al–$O_{1.0}$–Mt	21.880	13.88	16,06		
$O_{1.0}$–Al–COMt	109.89	15.74	20,78		
Al–Mt	NC	228.64	3.533		
C_{400}–Al–Mt	NC	197.35	3.899		
Microesfera poli(MAP/MMA/EGDMA)					
MIP-3 (impresso)	82,4	NR	NR	3-9	Bayramoglu *et al*., 2016
NIP (não-impresso)	62,9	NR	NR		
CNTs /Fe_3O_4 Nanotubos de carbono magnético					
CNTs	46.18	93.5	10-20	2,8-10,4	Li *et al*., 2015
50%CNTs/Fe_3O_4	43.76	50,6	10-20		
Fe_3O_4@ polianilina	23.0947	9.1324	NI	2-11	Zhou *et al*., 2016
MIP-SBA-15	24.84	640,3	2	NI	Cheng *et al*., 2014
MIP-MCM-41	13.70	NI	NI		
NIP-SBA-15	10.68	743	3		
NIP-MCM-41	5.850	NI	NI		
SBA-15	11.93	NI	NI		
MCM-41	6.980	NI	NI		
Zeolitas (tipo Y) Hidrofóbica	111,1	504	[c] 0,426	3-11	Tsai *et al*., 2006

Material usado na adsorção bisfenol-A	[a] Capacidade de adsorção (mg g $^{-1}$)	Área superfície BET (m^2 g^{-1})	Diâmetro dos poros (nm)	[b] pH faixa de estudo	Referência
Zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão e modificada					
SMZFA F	114,9	91,5	NI	2,5-10,5	Dong *et al*., 2016
SMZFA L	56,8	50,6	NI		
ZFA F	3,50	2.80	NI		
ZFA L	1	1,40	NI		
Carbono comercial modificado					
W20	[d] 375.53	1777	NI	5-11	Liu *et al*., 2009.
W20A	[d] 57,08	1,27	NI		
W20N	[d] 430,33	1760	NI		
F20	[d] 317.67	966	NI		
F20A	[d] 115,37	900	NI		
F20 N	[d] 223,48	1000	NI		
Carbono mesoporoso CMK-3	296	920	4,87	2-13	Sui *et al*., 2011
MCM-41	9	1030	2.54	NI	Kim *et al*., 2011
Ph-MS	351	750	0.96		
PAC	337	1780	NI		

[a] Capacidade de adsorção máxima obtida a partir do modelo de Langmuir
[b] Faixa da pesquisa realizada
[c] Porosidade da partícula, calculado por $\varepsilon p = 1 - (\rho_p/\rho_s)$
[d] Dados experimentais
NC- Não consta (Rathnayake et al., 2013 relatou que a porcentagem de remoção relativamente baixa)
NI- Dado não informado.

Os valores da capacidade de adsorção dos materiais MCM-41 e Co-silicato, utilizados neste trabalho, revelam que a inserção de cobalto na estrutura da MCM-41 elevou a capacidade de adsorção nos três diferentes pH de estudo. As substituições de átomos de silício por átomos de cobalto resultam em modificações nas cargas superficiais, indicando um aumento líquido de cargas negativas na superfície do adsorvente Co-silicato, corroborado pelo resultado das medidas de potencial Zeta.

No quadro 4 estão destacados alguns materiais adsorventes utilizados em estudos de adsorção do bisfenol-A, porém é necessário levar em consideração a natureza dos materiais, os diferentes métodos de síntese e condições experimentais. Uma vez que, as propriedades texturais, morfológicas e físico-químicas podem refletir no processo de adsorção, em que alguns sistemas podem ser mais ou menos eficientes na remoção de uma determinada substância. Dessa forma torna-se complexo comparar os diferentes adsorventes.

Pode ser observado que os materiais utilizados neste estudo, demonstraram capacidade de adsorção intermediária aos materiais destacados, indicando que a modificação da MCM-41 com cobalto ainda não foi satisfatória, para uma elevada remoção da molécula de bisfenol-A. Com isso torna-se necessário mais estudos e diferentes modificações do adsorvente Co-silicato para obtenção de uma maior eficiência na remoção de bisfenol-A.

5.6.3.1 Cinética de adsorção

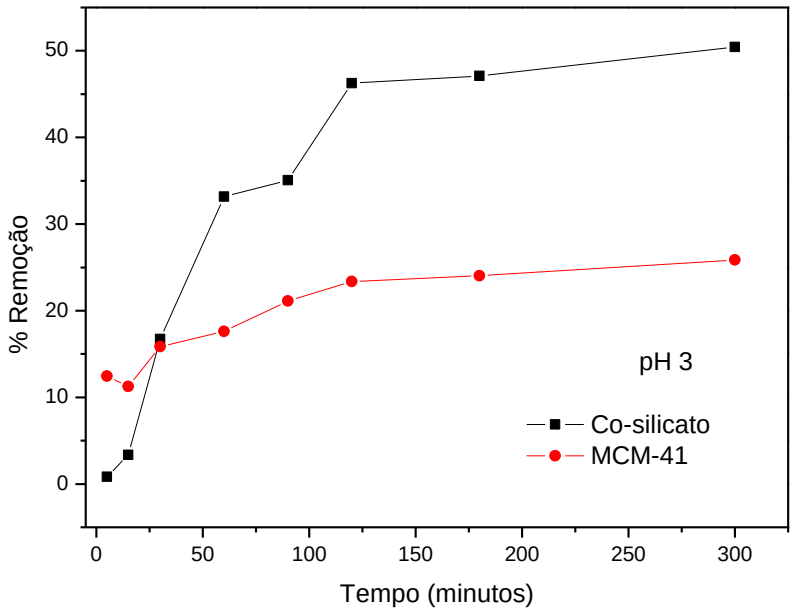
Definida a concentração de bisfenol-A, que apresentou maior remoção frente aos materiais adsorventes, o estudo da cinética de adsorção foi realizado.

A cinética de adsorção expressa à quantidade do analito removido por um determinado adsorvente, em relação ao tempo de contato. Esse fenômeno é influenciado pelas etapas e fatores que envolvem a difusão do adsorvato na superfície e interior dos poros do adsorvente, transferência de moléculas da fase fluida para o adsorvente, capacidade de adsorção do material, superfície de contato e a relação da concentração do adorvato/adsorvente.

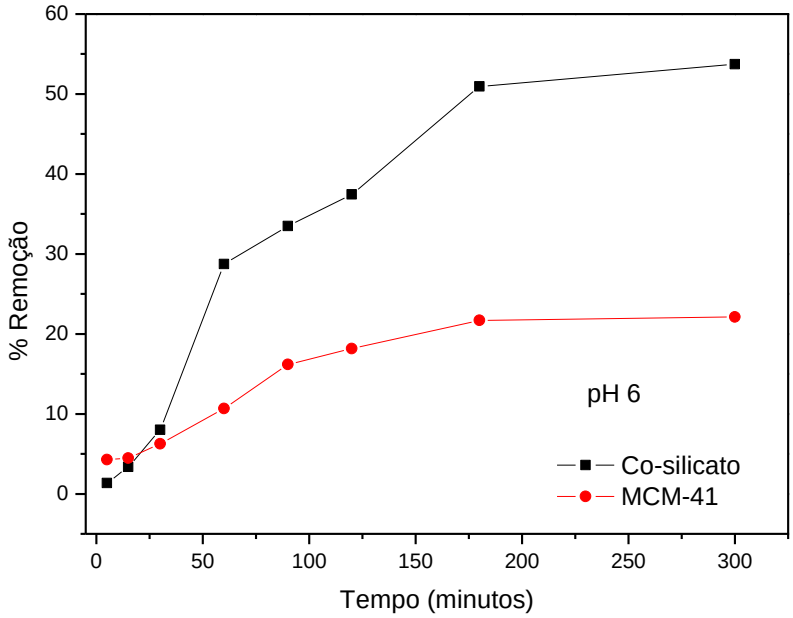
Os ensaios cinéticos foram conduzidos com a solução de bisfenol-A na concentração de 5 mg L^{-1} mediante o contato de 10 mL de solução e 20 mg de adsorvente nos tempos de 5-300 minutos a temperatura 25ºC± 1ºC. A concentração do bisfenol-A adsorvido no adsorvente foi determinada utilizando a Equação (16). Os dados obtidos nos ensaios cinéticos estão demonstrados no Gráfico 15.

Gráfico 15 - Porcentagem de remoção do bisfenol-A em relação ao tempo de contato com o adsorvente MCM-41 e Co-silicato (a) pH 3; (b) pH 6; (c) pH 9.

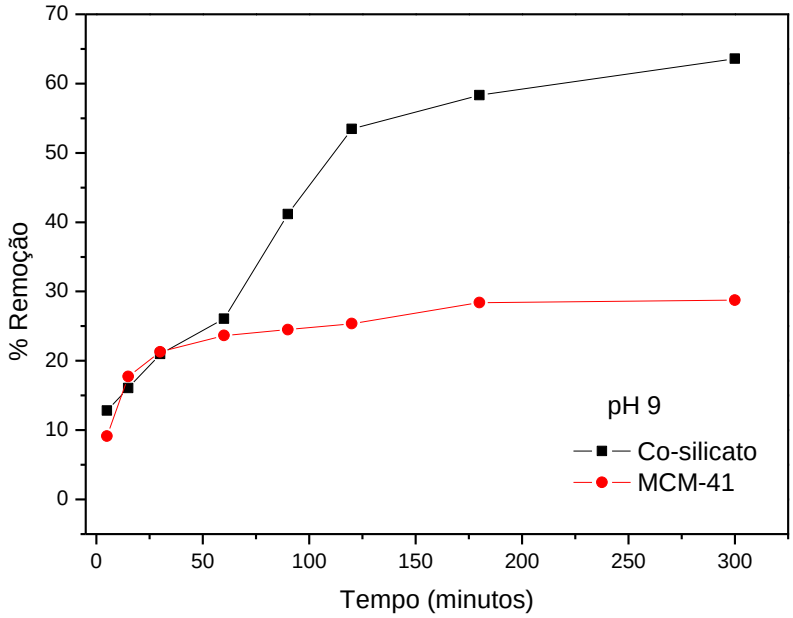
(a) Porcentagem de remoção em pH 3.



(b) Porcentagem de remoção em pH 6.



(c) Porcentagem de remoção em pH 9.



Fonte: Dados da pesquisa

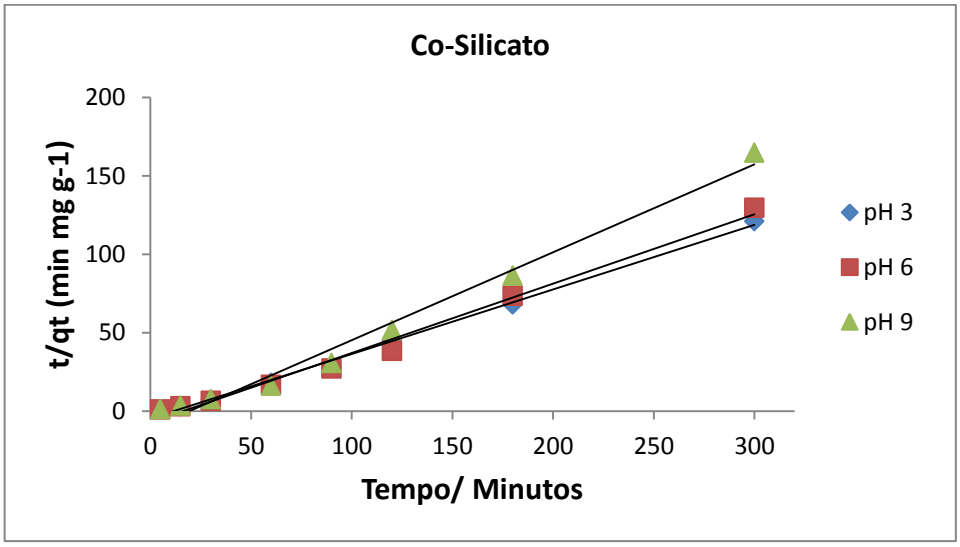
Através do estudo cinético, nota-se que o material MCM-41, a partir do tempo de 100 minutos de reação, entrou em equilíbrio, conforme os gráficos 15, verificando que a maior remoção ocorreu em pH 9, aproximadamente 30 %. O mesmo teste foi realizado com o Co-silicato, e mostrou que houve um aumento considerável na remoção com o passar do tempo, e que o mesmo entrou em equilíbrio a partir de 200 minutos. A correlação da quantidade de bisfenol-A por unidade de massa de adsorvente em condições variáveis de pH, foi mais favorável em temperatura ambiente para ambos os adsorventes (MCM-41 e Co-silicato) em pH 9. Contudo, a melhor taxa de remoção ocorreu com a utilização do adsorvente Co-silicato, cerca de 63% de remoção.

Uma análise do comportamento cinético de adsorção também foi estudada, com o propósito de se verificar a ordem da reação e a constante de equilíbrio, já que a adsorção é um fenômeno de superfície, em que uma quantidade adsorvato adere à superfície do adsorvente, e depende fundamentalmente da natureza química da superfície do adsorvato e adsorvente, e do pH da solução.

Os dados apresentados na cinética de adsorção foram ajustados com um modelo de pseudo segunda-ordem (HO; MCKAY 1999). Isto porque, na maioria dos processos de adsorção, a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem à faixa inteira

do tempo de contato. Uma vez que, é geralmente aplicável apenas nos intervalos de 20 a 30 minutos iniciais do processo (HO; MCKAY 1998). Tendo em vista, a baixa taxa de adsorção do bisfenol-A em MCM-41 em pH 3, 6 e 9, foram calculadas a constante de velocidade adsorção (k) apenas para o material Co-silicato (Gráfico 16). Como a concentração inicial do soluto não é elevada, o processo de adsorção obedece ao modelo de pseudo segunda-ordem, em que K_2 é uma função complexa da concentração inicial do soluto (C_0) (AZIZIAN, 2004). A expressão pseudo-segunda ordem tem sido aplicada com sucesso para a adsorção de íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas (HO, 2006).

Gráfico 16 - Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção



Fonte: Dados da pesquisa

O processo de adsorção de bisfenol-A com o material Co-silicato se ajustou ao mecanismo de pseudo-segunda ordem. Neste modelo é possível observar o comportamento em toda faixa de tempo de contato. Esta análise pode ser comprovada pelos valores do coeficiente de correlação (R^2) próximo a 1, em pH 3, 6 e 9 (Quadro 5). Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimiossorção como etapa limitante (HO; MCKAY, 1999)

Para um sistema em que se encaixa no modelo de pseudo-primeira ordem, a constante de velocidade observada é uma função linear da concentração inicial do soluto (AZIZIAN, 2004). No entanto, a taxa observada no modelo de pseudo-segunda-ordem é uma

função complexa da concentração inicial dos reagentes diferentes (HO, 2006) onde torna-se complexo relacionar os valores de K_2 e q_{exp}, como observado nos valores no Quadro (5).

Quadro 5 - Parâmetros de cinética de adsorção de 10 mL de solução bisfenol-A em 20 mg de Co-silicato em pH 3, 6 e 9 a 25°C

Parâmetros de adsorção pseudo-segunda ordem Co-silicato				
pH	K_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$)	$q_{e.}$ (mg g^{-1})	h_0 (mg g^{-1} min^{-1})	R^2
pH 3	1,27	2,48	7,79	0,99
pH 6	0,74	2,31	3,95	0,98
pH 9	0,30	1,82	1,01	0,99

Fonte: Dados da pesquisa

O modelo de pseudo-segunda-ordem descreve bem os processos de adsorção química, que envolvem troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como troca iônica e forças covalentes (SOLOMONS, 2006; (HO; MCKAY, 1998). Isto sugere a ocorrência de possíveis mecanismos de interações entre o adsorvente e o adsorvato.

A adsorção do bisfenol-A em Co-silicato, pode ser descrita como consequência de um mecanismo do tipo complexo-π, em que ocorre uma interação entre as ligações π da molécula de bisfenol-A com os sítios funcionalizados (Si-Co^{3+}) do material Co-silicato, formando um complexo-metal (SHU *et al*., 2015); em se tratando do material Co-silicato, devido a presença de íons metálicos em comparação com MCM-41, é importante ressaltar que além das interações orbitalares propostas, o mecanismo de interação entre bisfenol-A e Co-silicato pode ocorrer também por interações eletrostáticas e interações intermoleculares (forças de London, forças de van der Waals e ligação de hidrogênio) (KWO; LEE, 2015).

Rivera-Jiménez, Méndez-González e Hernández-Maldonado (2010) estudaram a adsorção de naproxeno (pKa ~ 4) em materiais mesoporosos a base de SBA-15 (família de silicatos mesoporosos) modificados com Co^{2+}, Ni^{+2} e Cu^{+2}, em que as condições de adsorção são fortemente dependentes das condições do pH. A adsorção de naproxeno foi maior em pH 13, sugere-se uma interação metal-complexo envolvendo a doação de elétrons π da molécula de naproxeno e orbitais σ vazios do íon metálico. Ortiz-Martínez *et al*. (2015) destacam o controle do tamanho dos poros do material (base de SBA-15, modificado com grupos amino e

M = Co^{2+}, Ni^{2+} e Cu^{2+}) na adsorção de contaminantes emergentes em que, nestes materiais, a presença majoritária de mesoporos, favorece a estabilidade do material quanto à despolimerização da sílica em água em diferentes pH, e aumento na adsorção.

Cabrera-Lafaurie, Román e Hernández-Maldonado (2014) relatam a adsorção de ácido salicílico e carbamazepina em zeólitas tipo-Y modificadas com metais (Co^{2+}, Ni^{2+} e Cu^{2+}) e surfactante CPY^{+}, onde em pH entre 6 e 11 a adsorção foi consideravelmente maior do que em baixo pH.

5.6.4 Determinação dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos (ΔH°, ΔS° e ΔG°) para a adsorção de solução aquosa de bisfenol-A em Co-silicato estão no Quadro 6. A variação de entalpia positiva indica um processo de natureza endotérmica, o valor da variação de entalpia ΔH° = 17,67 kJ mol^{-1}, sugere ocorrer fisissorção. Uma vez que, na quimissorção o processo apresenta valores entre 40 e 120 $kJmol^{-1}$. Portanto, as interações que ocorrem entre o bisfenol-A e a superfície do material Co-silicato são principalmente eletrostáticas (ALKAN *et al*., 2004; TAN *et al.*, 2009; SATHISKUMAR *et al*., 2007), o valor da variação de entropia positivo (ΔS° = + 118,82 kJ $^{-1}$ mol^{-1}) sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução. Os valores da variação da energia de Gibbs nas temperaturas 288 K e 298 K, são valores negativos, indica que o processo de adsorção nessas temperaturas é espontâneo. Já na temperatura 328 K (ΔG° = 21,30 kJ mol^{-1}), o processo torna-se não-espontâneo.

Diante do valor de variação de entalpia, sugere-se que ocorre majoritariamente, o processo de fisissorção entre o bisfenol-A e Co-silicato por meio de interações fracas. Para elucidar e corroborar essa afirmação, estudos mais detalhados, variando as condições do experimento, e estudos envolvendo cálculos teóricos tornam-se bastante úteis para elucidar os mecanismos envolvidos.

Quadro 6 - Parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção de bisfenol-A em Co-silicato

T (K)	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (J $K^{-1}mol^{-1}$)	ΔG° (kJ mol^{-1})
288	+17,67	+118,82	-16,55
298			-17,73
328			+21,30

Fonte: Dados da pesquisa

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizados dois diferentes materiais mesoporosos, o silicato MCM-41 e o material a base deste silicato modificado com cobalto (Co-silicato). Através da análise dos resultados de caracterização obtidos pela técnica de Difração de raio-X, os dados de Área Específica BET e Energia Dispersiva de raio-X (EDS) foi possível notar que a modicação da MCM-41 com cobalto provocou mudanças nas propriedades, e alterou o desempenho frente aos testes de adsorção do bisfenol-A.

O material Co-silicato mostrou elevado potencial como adsorvente para bisfenol-A em solução aquosa. A elevada área superficial, aliada ao tamanho dos poros, juntamente com a presença de íons metálicos (cobalto) favoreceram o processo de adsorção.

Os testes realizados em pH 3, 6 e 9 apresentaram elevada capacidade de adsorção do bisfenol-A em material Co-silicato, comparando com adsorção em material MCM-41. Os resultados demonstram que a modificação da MCM-41 alterou as propriedades fisico-química do novo material sintetizado o Co-silicato, intensificando as interações entre adorvato e adsorvente e removendo com maior eficiencia o bisfenol-A em meio aquoso.

Dentro do cenário envolvendo água potável, os poluentes emergentes, com destaque para a molécula de bisfenol-A, merecem destaque na tentativa de minimizar os impactos causados pelos mesmos. O adsorvente testado neste trabalho Co-silicato, demonstra ser um potencial adsorvente para a molécula de bisfenol-A. Porém, são necessárias implementações de estudos envolvendo modificações experimentais, para que possa contribuir para remediação ambiental, gerando benefícios para o tratamento de águas contendo poluentes emergentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKAN, M. et al. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, n. 1, p. 135-145, 2004.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Perguntas e Respostas sobre Materiais em contato com alimentos. v. 1. Brasília, 2014.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. v. 1 e 2. Rio de Janeiro: TLC, 2008.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 2. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

BALLESTEROS-GÓMEZ, A; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 3, p. 449-469, 2009.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BAYRAMOGLU, G. et al. Removal of bisphenol A from aqueous medium using molecularly surface imprinted microbeads. **Chemosphere**, v. 150, p. 275-284, 2016.

BECHAMBI, O. et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of Ce–ZnO: Evolution of kinetics, toxicity and photodegradation mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 95-105, 2016.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BECK, J. S. et al. Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. **Chemistry of materials**, v. 6, n. 10, p. 1816-1821, 1994.

BERNARDO, P. E. M. et al. Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade–uma Revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 1, p. 1-11, 2015.

BERTOLINI, T. C. et al. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal Violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. In: **Anais do 3rd International Workshop - Advances in Cleaner Production**. 2011. p. 1-10.

BETHI, B. et al. Nanomaterials based Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 2016.

BHOWARE, S. S.; SINGH, A. P. Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 266, n. 1, p. 118-130, 2007.

BIANCHI, C. L.; MARTINI, F.; MOGGI, P. Co/SiO_2 sol–gel catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Letters**, v. 76, n. 1-2, p. 65-69, 2001.

BILES, J. E.; MCNEAL, T. P.; BEGLEY, T. H. Determination of bisphenol A migrating from epoxy can coatings to infant formula liquid concentrates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 4697-4700, 1997.

BOGER, B. et al. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil-Uma revisão sistemática. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 725, 2015.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 899-906, 2014.

CALAFAT, A. M. et al. Exposure of the US population to Bisphenol A and 4-tertiary-Octylphenol: 2003-2004. **Environmental Health Perspectives**, p. 39-44, 2008.

CASTELLAN, G. W. **Físico-Química**. v.1 Rio de Janeiro: TLC, 2002.

CHEN, W. et al. Efficient adsorption of Norfloxacin by Fe-MCM-41 molecular sieves: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 397-403, 2015.

CHENG, W. et al. Hierarchically imprinted mesoporous silica polymer: an efficient solid-phase extractant for bisphenol A. **Talanta**, v. 120, p. 255-261, 2014.

COSTA, M. B. G. et al. Synthesis and characterization of a novel composite: Polyindole included in nanostructured Al-MCM-41 material. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 153, p. 191-197, 2012.

DAS, D.; LEE, J.; CHENG, S. Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups. **Journal of Catalysis**, v. 223, n. 1, p. 152-160, 2004.

DEL CARMEN HURTADO-SÁNCHEZ, M. et al. Green analytical determination of emerging pollutants in environmental waters using excitation–emission photoinduced fluorescence data and multivariate calibration. **Talanta**, v. 134, p. 215-223, 2015.

DENG, P.; XU, Z.; KUANG, Y. Electrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan–graphene composite film modified electrode. **Food Chemistry**, v. 157, p. 490-497, 2014.

DEUTSCHMANN, O. et al. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2009.

DONG, Y. et al. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 585-590, 2010.

DU, J. et al. Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 132-141, 2016.

EPOLD, I.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems. **Chemical Engineering Journal**, 2015.

FARIA, M. et al. Adsorption and removal of bisphenol A, α-naphthol and β-naphthol from aqueous solution by Fe_3O_4@ polyaniline core–shell nanomaterials. **Synthetic Metals**, v. 212, p. 113-122, 2016.

FARIA, M. et al. Arsenic removal from contaminated water by ultrafine δ-FeOOH adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 47-54, 2014.

FASANO, E. et al. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di (2-ethylhexyl) adipate from food packaging. **Food Control**, v. 27, n. 1, p. 132-138, 2012.

GRECCO, S. T. F; RANGEL, M. D. C; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

HAMDAN, H. et al. Fe (III)-salen encapsulated Al-MCM-41 as a catalyst in the polymerisation of bisphenol-A. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 2, p. 239-244, 2005.

HARO, N. K. **Remoção de bisfenol-A por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Química). 2013. 134 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, vol. 34, no. 5, p. 451-465, 1999.

HO, Y; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HOTT, R. C. **Adsorção e dessorção das espécies de arsênio (III e V) e ácido monometilarsônico, pela k-jarosita, para proposta de remediação ambiental**. 77 f. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Teófilo Otoni, 2016.

INOUE, K. et al. Determination of bisphenol A in human serum by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 749, n. 1, p. 17-23, 2000.

JANA, S. K.; KUGITA, T.; NAMBA, S. Aluminum-grafted MCM-41 molecular sieve: an active catalyst for bisphenol F synthesis process. **Applied Catalysis A: General**, v. 266, n. 2, p. 245-250, 2004.

JUANG, L; WANG C; LEE, C. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1920-1928, 2006.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 134-155, 2016.

KIM, S. D. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.

KIM, Y. et al. Selective adsorption of bisphenol A by organic–inorganic hybrid mesoporous silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, n. 1, p. 184-190, 2011.

KODURU, J. R. et al. Effective removal of bisphenol A (BPA) from water using a goethite/activated carbon composite. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 87-96, 2016.

KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.

KWON, J.; LEE, B.. Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by physical and chemical reduction methods.**Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 519-529, 2015.

LE, H. H. et al. Bisphenol A is released from polycarbonate drinking bottles and mimics the neurotoxic actions of estrogen in developing cerebellar neurons. **Toxicology Letters**, v. 176, n. 2, p. 149-156, 2008.

LI, S. et al. Recyclable CNTs/Fe_3O_4 magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 231-239, 2015.

LINTELMANN, J. et al. Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.

LIU, G. et al. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 1275-1280, 2009.

LIU, M. et al. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 678-687, 2013.

MAHUGO-SANTANA, C. et al. Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 5, p. 731-748, 2011.

MARTÍNEZ, A. et al. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO 2-zeolite Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 162-173, 2007.

MATSUMOTO, H.; ADACHI, S.; SUZUKI, Y. Bisphenol A in Ambient Air Particulates Responsible for the Proliferation of MCF-7 Human Breast Cancer Cells and Its Concentration Changes over 6 Months. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 48, n. 4, p. 459-466, 2005.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. **On-line corrected version created by M Nic, J Jirat, and B Kosata**. 1997

MITA, L. et al. Bisphenol A removal by a Pseudomonas aeruginosa immobilized on granular activated carbon and operating in a fluidized bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 291, p. 129-135, 2015.

MOLKENTHIN, M. et al. Photo-Fenton-like treatment of BPA: effect of UV light source and water matrix on toxicity and transformation products. **Water Research**, v. 47, n. 14, p. 5052-5064, 2013.

MOORE, W. J. Físico-química. In: **Físico-química**. Edgard Blucher, 1976.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NATHANSON, D. et al. In vitro elution of leachable components from dental sealants. **The Journal of the American Dental Association**, v. 128, n. 11, p. 1517-1523, 1997.

NIKFAR, E. et al. Removal of Bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 332-338, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400, 2007.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242-251, 2016.

OLIVEIRA, T. G. et al. Adsorção de CO_2 em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014.

ORTIZ-MARTÍNEZ, K. et al. Transition metal modified mesoporous silica adsorbents with zero microporosity for the adsorption of contaminants of emerging concern (CECs) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 152-164, 2015.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment**. IWA Publishing. 2005.

PATIÑO, Y. et al. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 136, p. 174-180, 2015.

RATHNAYAKE, S. I. et al. Environmental applications of inorganic–organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: Bisphenol A. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 470, p. 183-195, 2016.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 2813-2848, 2014.

RIVERA-JIMÉNEZ, S. M.; MÉNDEZ-GONZÁLEZ, S.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. Metal (M= Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cu^{2+}) grafted mesoporous SBA-15: effect of transition metal incorporation and pH conditions on the adsorption of Naproxen from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 3, p. 470-479, 2010.

SALLOUM, B. A. et al. Developmental programming: impact of prenatal exposure to bisphenol-A and methoxychlor on steroid feedbacks in sheep. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 268, n. 3, p. 300-308, 2013.

SATHISHKUMAR, M. et al. Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2, 4-dichlorophenol by palm pith carbon. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 4, p. 866-873, 2007.

SCHMAL, M. Cinética Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEALANTS, SAFETY OF DENTAL. **Bisphenol- A: Information Sheet**. Disponível em <http://www.bisphenol-a.org/pdf/DiscoveryandUseOctober2002.pdf>. Acesso em: 19 setembro de 2016.

SEXTON, B. A.; HUGHES, A. E.; TURNEY, T. W. An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts.**Journal of Catalysis**, v. 97, n. 2, p. 390-406, 1986.

SHU, Y. et al. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 88-94, 2015.

SILVA, C. G. A. et al. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A. et al. Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 1, p. 109-126, 2003.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**, 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

STUMPF, M. et al. Polar drugs residues in sewage and natural water in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2. p. 135-14, 1999.

SUGIURA-OGASAWARA, M. et al. Exposure to bisphenol A is associated with recurrent miscarriage. **Human Reproduction**, v. 20, n. 8, p. 2325-2329, 2005.

SU-HUA, W.; BING-ZHI, D.; YU, H. Adsorption of bisphenol A by polysulphone membrane. **Desalination**, v. 253, n. 1, p. 22-29, 2010.

SUI, Q. et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 2, p. 177-182, 2011.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 473-482, 2009.

TAY, K. S.; RAHMAN, N. A.; ABAS, M. R. B. Degradation of bisphenol A by ozonation: rate constants, influence of inorganic anions, and by-products. **Maejo International Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 1, 2012.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**. John Wiley & Sons, 2014.

TSAI, W. et al. Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 513-519, 2006.

WAN, N. W. S. et al. Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan–zeolite composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 231–238, 2013

WANG, H. et al. Adsorption of bisphenol A onto cationic-modified zeolite. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-8, 2016.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

XIE, J. et al. Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231, p. 57– 63, 2012.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005.

YEN, C. H.; LIN, H. W.; TAN, C. Hydrogenation of bisphenol A–Using a mesoporous silica based nano ruthenium catalyst Ru/MCM-41 and water as the solvent. **Catalysis Today**, v.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZHANG, W.; YIN, K.; CHEN, L. Bacteria-mediated bisphenol A degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 13, p. 5681-5689, 2013.

ZHANG, X. et al. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with $CuFeO_2$ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 251-262, 2014.

ZHAO, L. et al. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate in zero-valent iron activated persulfate oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

ZHOU, C. et al. Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 3, p.1073-1079, 2014.

ZHOU, Q. et al. Adsorption and removal of bisphenol A, α-naphthol and β-naphthol from aqueous solution by Fe_3O_4@ polyaniline core–shell nanomaterials. **Synthetic Metals**, v. 212, p. 113-122, 2016.

UFVJM