

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

JOANA DE SOUZA MÜCKE

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM SOLUÇÃO AQUOSA
POR ADSORÇÃO EM AMOSTRA DE SAIBRO CONTENDO ZEÓLITA**

**Porto Alegre
2020**

JOANA DE SOUZA MÜCKE

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM SOLUÇÃO AQUOSA
POR ADSORÇÃO EM AMOSTRA DE SAIBRO CONTENDO ZEÓLITA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGE3M da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais.

Prof. Orientador: Irineu Antônio Schadach de Brum

Porto Alegre
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto Silva Filho

Vice-Diretora: Carla ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-Coordenador: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

Mücke, Joana de Souza
AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM SOLUÇÃO
AQUOSA POR ADSORÇÃO EM AMOSTRA DE SAIBRO CONTENDO
ZEÓLITA / Joana de Souza Mücke. -- 2020.
97 f.
Orientador: Irineu Antônio Schadach de Brum.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Adsorção. 2. Bisfenol-A. 3. Disruptores
Endócrinos. 4. Saibro contendo zeólita. I. Brum,
Irineu Antônio Schadach de, orient. II. Título.

JOANA DE SOUZA MÜCKE

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM SOLUÇÃO AQUOSA POR
ADSORÇÃO EM AMOSTRA DE SAIBRO CONTENDO ZEÓLITA

Esta Dissertação de mestrado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Orientador: Irineu Antônio Schadach de Brum

Prof. Dr. Coordenador: Afonso Reguly

Aprovado em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Dr. Rubens Müller Kautzmann
Universidade La Salle

Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Weslei Monteiro Ambrós
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

Madre Teresa de Calcutá

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre presente em minha vida, por ter me ouvido e atendido todos os meus pedidos.

Aos meus pais Enio e Rosane por toda vida de dedicação, carinho, paciência e que nos momentos difíceis estiveram sempre do meu lado me apoiando e incentivando.

Ao meu irmão Davi por ter me acolhido, por toda ajuda e carinho.

Ao meu namorado Felipe, pelo amor, reconhecimento, ajuda, paciência e incentivo principalmente nos momentos de dificuldade.

Ao meu professor orientador Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum, pela oportunidade de realização deste trabalho e por confiar na minha capacidade de desenvolvê-lo, pela orientação, carinho, paciência e ensinamentos ao longo desta pesquisa que me fizeram crescer profissionalmente.

Ao professor Dr. Rubens Müller Kautzmann da Universidade La Salle pelo material mineral fornecido, contribuindo para o enriquecimento do trabalho.

À empresa Biota-Geom Gestão Ambiental e meus colegas de trabalho, pela compreensão e estímulo ao meu desenvolvimento profissional.

Aos meus amigos, obrigada por todos os momentos que partilhamos momentos de alegria, tristeza, cansaço, companheirismo e carinho, vou levar vocês por toda minha vida.

Ao amigo Arthur Hoffmann dos Santos, muito obrigada pelo companheirismo, paciência e amizade por estar me ajudando em todas as minhas dificuldades no decorrer do trabalho.

Aos colegas de laboratório Diana Caicedo e Michael dos Santos que contribuíram com suas habilidades e experiências.

Aos colegas do LAPROM que ajudaram nas análises lá realizadas.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular, pela disponibilidade e ajuda nas análises em UV-Vis.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo suporte físico e disponibilidade dos laboratórios para desenvolvimento desta pesquisa, como o LAPROM pelo MEV-EDS; ao LACER pela análise granulométrica; ao CPGq pela análise em FRX; ao Laboratório de Difractometria de Raios X pela análise de DRX; e ao LSS análises de BET e BJH.

A todos os meus professores por todo conhecimento que me passaram.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para esta conquista em minha vida.

RESUMO

Com o crescimento das atividades industriais ocasionado pelo aumento da população, há uma maior geração de resíduos e efluentes, os quais são compostos dos mais variados materiais. Atualmente diversos estudos indicam a presença de poluentes emergentes em água superficial, sendo estas, substâncias químicas de caráter tóxico, normalmente não controladas no meio ambiente e com potencial de causar efeitos diversos aos organismos vivos e a saúde humana. Um dos efeitos causados por estas substâncias é o potencial efeito disruptor do sistema endócrino, como o bisfenol-A (BPA), que mesmo em baixas concentrações pode causar prejuízos aos organismos expostos. Em vista disso, o presente trabalho busca estudar a remoção de BPA em solução aquosa através de ensaios de adsorção utilizando como adsorvente a amostra de rocha vulcânica amigdaloide (saibro) contendo minerais adsorventes (zeólita). O material retirado da pedreira foi moído, seco, peneirado e posteriormente foram realizadas caracterizações de distribuição granulométrica, difratometria de raio X, espectrometria de fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de energia dispersiva, determinação da superfície específica e determinação do tamanho dos poros. As análises de determinação da concentração de BPA dos experimentos foi realizada pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular, utilizando o UV-Vis. Com o objetivo de verificar a capacidade adsorptiva do saibro contendo zeólita, foi realizado um planejamento experimental para avaliar as condições ótimas de processo, avaliando a massa de adsorvente em diferentes pH e tempo de contato. Ainda neste estudo, foram estudadas isotermas de equilíbrio, utilizando os modelos de Freundlich e Langmuir. No experimento de avaliação de massa de adsorvente em diferentes pH foi utilizado como referência a matriz de Doehlert, onde a melhor condição experimental foi de 3 g L⁻¹ em pH 7 (ponto 1), tendo em vista a utilização de menores quantidades de adsorvente juntamente com o melhor resultado de capacidade de remoção (4,89 mg g⁻¹), e uma eficiência de remoção de 29,3 %, sem alterar o pH da solução padrão (pH 7). Além do ponto 1, foi escolhido também o ponto 2 (9 g L⁻¹), este, com o objetivo de verificar se a triplicata da massa mantendo o pH 7 haveria mais remoção nos ensaios posteriores. A determinação do tempo de contato foi realizada utilizando os parâmetros 3 g L⁻¹ e 9 g L⁻¹ de adsorvente com pH 7, conforme a matriz de Doehlert, variando o tempo. O melhor resultado foi utilizando 3 g L⁻¹ durante 30 minutos, onde a capacidade de adsorção do adsorvente sobre o BPA foi de 10,79 mg g⁻¹ com uma eficiência de remoção de 59,4 %. Para a construção da isoterma de adsorção, foi utilizado o tempo de 30 minutos com 0,3 g de massa selecionados a partir dos ensaios de tempo de contato

em pH 7, baseado na melhor condição apresentada pela matriz de Dohelet, utilizando os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Freundlich apresentou resultados ligeiramente melhores que a isoterma de Langmuir, tendo em vista o valor de n favorável (1,2966) e um R^2 mais alto (0,5266).

Palavras-chave: Adsorção; Bisfenol-A; Disruptores Endócrinos; Zeólita.

ABSTRACT

With the growth of industrial activities caused by the increase in population, there is a greater generation of waste and effluents, which are composed of the most varied materials. Currently, several studies indicate the presence of emerging pollutants in surface water, which are chemical substances of toxic nature, normally not controlled in the environment and with the potential to cause various effects to living organisms and human health. One of the effects caused by these substances is the potential disruptive effect of the endocrine system, such as bisphenol-A (BPA), which even at low concentrations can cause harm to exposed organisms. In view of this, the present work seeks to study the removal of BPA in aqueous solution through adsorption tests using the sample of volcanic rock amygdaloid (gravel) containing adsorptive minerals (zeolite) as adsorbent. The material removed from the quarry was ground, dried, sieved and later characterizations of particle size distribution, X-ray diffractometry, X-ray fluorescence spectrometry, scanning electron microscopy coupled with a dispersive energy system, determination of the specific surface and determination of the pore size were performed. The determination of the BPA concentration of the experiments was performed by the technique of molecular absorption spectrophotometry, using UV-Vis. In order to verify the adsorptive capacity of gravel containing zeolite, an experimental plan was performed to evaluate the optimal process conditions, evaluating the adsorptive mass at different pH and contact time. Also, in this study, equilibrium isotherms were studied using the Freundlich and Langmuir models. In the experiment for evaluation of adsorbent mass at different pH, the Doehlert matrix was used as reference, where the best experimental condition was 3 g L^{-1} at pH 7 (point 1), aiming at the use of smaller quantities of adsorbent together with the best result of removal capacity ($4,89 \text{ mg g}^{-1}$), and a removal efficiency of 29,3%, without changing the pH of the standard solution (pH 7). In addition to point 1, point 2 (9 g L^{-1}) was also chosen in order to check if the triplicate of the mass maintaining the pH 7 would be removed further in subsequent tests. The determination of the contact time was performed using the parameters 3 g L^{-1} and 9 g L^{-1} of adsorbent with pH 7, according to the Doehlert matrix, varying the time. The best result was using 3 g L^{-1} for 30 minutes, where the adsorbent capacity over the BPA was $10,79 \text{ mg g}^{-1}$ with a removal efficiency of 59,4%. For the construction of the adsorption isotherm, the time of 30 minutes with 0,3 g of mass selected from the contact time tests at pH 7 was used, based on the best condition presented by the Dohelet matrix, using the Langmuir and Freundlich mathematical models. Freundlich presented slightly better results than the Langmuir isotherm, considering the favorable n value (1,2966) and a higher R^2 (0,5266).

Keywords: Adsorption; Bisphenol-A; Endocrine Disruptors; Zeolite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Possíveis caminhos para o descarte de contaminantes no meio ambiente.....	23
Figura 2 - Glândulas que compõem o sistema endócrino humano.....	26
Figura 3 - Mecanismo de ligação entre o hormônio e o receptor hormonal gerando (a) resposta natural, (b) efeito agonista, (c) efeito antagonista	27
Figura 4- Fórmula estrutural do bisfenol-A.....	32
Figura 5- Diagrama da distribuição de espécies químicas de BPA em função do pH	33
Figura 6 - Esquema de síntese de resina de policarbonato	34
Figura 7 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	43
Figura 8 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.....	46
Figura 9 - Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros	47
Figura 10. Localização da pedreira onde foi retirado o material adsorvente - Santo Antônio da Patrulha/RS.....	51
Figura 11 – Local da retirada da amostra estudada	52
Figura 12 - Detalhe do local da retirada das amostras.....	52
Figura 13 - Distribuição Granulométrica.	59
Figura 14 - Análise de DRX da amostra composta de saibro contendo zeólita.	60
Figura 15 - Isoterma da amostra (Pressão de poro relativa).....	63
Figura 16 - Diâmetro do poro da amostra em relação a distribuição do volume de poros.....	64
Figura 17 - Imagem em MEV do adsorvente – Elétron 1.	64
Figura 18 - Imagem em MEV do adsorvente – Elétrons 3.....	65
Figura 19 - Espectro em EDS do adsorvente.....	66
Figura 20 - Curva de calibração do BPA no UV/Vis.	67
Figura 21 - Percentual do tempo de contato na remoção de BPA em 3 g L ⁻¹ e 9 g L ⁻¹	69
Figura 22 - Concentração final em relação ao tempo de contato na remoção de BPA em 3 g L ⁻¹ e 9 g L ⁻¹	69
Figura 23 - Efeito da massa de adsorvente e do tempo de contato na capacidade de adsorção do BPA	70
Figura 24 - Isoterma obtida pelos ensaios de equilíbrio de adsorção.....	72
Figura 25 - Linearização do modelo da isoterma de Langmuir a 24 °C.....	73
Figura 26 - Linearização do modelo da isoterma de Freundlich a 24 °C.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns compostos classificados como desreguladores endócrinos	28
Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do BPA.....	32
Tabela 3 - Características gerais dos processos de adsorção física e adsorção química	39
Tabela 4 - Granulometria da amostra composta de saibro contendo zeólita.	53
Tabela 5 - Preparação das soluções de trabalho (T): solução de estoque (SE) volume da solução de estoque (VE) e concentração da solução de trabalho (CT).....	56
Tabela 6 - Preparação das soluções de referência (R): solução de estoque branco (SEB) volume da solução de estoque (VE) e concentração da solução de trabalho (CT).....	56
Tabela 7 - Experimentos de adsorção: massa (m) e pH do adsorvente.	57
Tabela 8 - Faixas granulométricas do adsorvente	60
Tabela 9 - Resultado de FRX em % em peso.	61
Tabela 10 - Resultados da área superficial	63
Tabela 11 - Elementos identificados no adsorvente por EDS	65
Tabela 12 - Resultados da Matriz Doehlert.	68
Tabela 13 - Resultados da eficiência de remoção de BPA (%) pela massa (m) e pH pela matriz Doehlert.	68
Tabela 17 - Dados obtidos para a construção das isotermas de adsorção a 24 °C.	71
Tabela 18- Parâmetros das isotermas de adsorção do modelo de Langmuir e Freundlich.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPA	Bisfenol-A
CAG	Carvão Ativado Granular
CE	Contaminantes Emergentes
CPGq	Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DEs	Disruptores Endócrinos
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difratometria de raio X
E1	Estrona
E2	Estradiol
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
ETE	Estações de Tratamento de Efluentes
FRX	Fluorescência de raios-X
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IGEO	Laboratório de Difratometria de Raios X
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LACER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
LME	Limite de Migração Específico
LSS	Laboratório de Sólidos e Superfícies
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NF	Nanofiltração
OD	Osmose Direta
OI	Osmose Inversa
PA	Poliamida

PCB	Policloradas
PE	Poluentes Emergentes
POA	Processos Oxidativos Avançados
PSM	Processos de Separação por Membranas
PVC	Policloreto de Vinila
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV/Vis	Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	RECURSOS HÍDRICOS	20
3.2	CONTAMINANTES EMERGENTES	21
3.3	DISRUPTORES ENDÓCRINOS	24
3.3.1	Sistema Endócrino e Mecanismo de ação dos Disruptores Endócrinos	25
3.3.2	Tipos de Disruptores Endócrinos	28
3.4	BISFENOL-A.....	31
3.5	REMOÇÃO DE BPA EM MATRIZ AQUOSA.....	36
3.6	ADSORÇÃO	38
3.6.1	Tempo de Contato	41
3.6.2	Isotermas de Adsorção	42
3.6.2.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	44
3.6.2.2	<i>Modelo de Freundlich</i>	45
3.7	ZEÓLITAS	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	50
4.2	OBTENÇÃO E PREPARO DO ADSORVENTE	51
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	53
4.3.1	Distribuição Granulométrica	53
4.3.2	Difratometria de Raio X (DRX)	54
4.3.3	Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)	54

4.3.4	Determinação da Área Superficial.....	55
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
4.4	SOLUÇÕES DE BPA	55
4.4.1	Obtenção da Curva Analítica	56
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	57
4.5.1	Avaliação da massa de adsorvente em diferentes pH	57
4.5.2	Tempo de Contato	58
4.5.3	Isotermas de Adsorção	58
4.5.4	Medidas de Absorbância.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	59
5.1.1	Distribuição Granulométrica	59
5.1.2	Difratometria de Raio X (DRX)	60
5.1.3	Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).....	61
5.1.4	Determinação da Área Superficial.....	62
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
5.2	OBTENÇÃO DA ABSORBÂNCIA E DA CURVA ANALÍTICA DO BPA	66
5.3	ENSAIO DE ADSORÇÃO	67
5.3.1	Avaliação da massa de adsorvente em diferentes pH	67
5.3.2	Determinação do Tempo de Contato	69
5.3.3	Determinação das Isotermas de Adsorção	71
6	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Como resultado do desenvolvimento industrial e econômico surgem problemas ambientais. Este desenvolvimento requer mais alimentos e bens de consumo, incentivando a utilização de diferentes matérias-primas, processos e consumo dos recursos naturais. Desta forma, a contaminação da água é um dos maiores desafios a ser analisado no século XXI, devido principalmente à industrialização e ao aumento da população.

A contaminação das águas superficiais é um grande problema, uma vez que é um recurso natural desigualmente distribuído o que resulta na escassez deste recurso em muitos lugares do planeta. Portanto sua disponibilidade e uso adequado são essenciais para o futuro da humanidade (TUNDISI, 2003). Tanto as águas superficiais quanto as subterrâneas estão sendo poluídas devido à disposição não correta de resíduos sólidos e líquidos sobre o solo, rios e lagos. Além disso, a utilização indiscriminada de água ocasiona a diminuição da quantidade e principalmente da qualidade das águas para consumo humano (TUNDISI, 2003). Outro exemplo de contaminação dos cursos d'água é o uso de compostos orgânicos sintéticos, sendo destaque os contaminantes emergentes (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Segundo a EPA (2008), os contaminantes emergentes (CE) são substâncias químicas de caráter tóxico, normalmente não controladas no meio ambiente e com potencial de causar efeitos diversos aos organismos vivos e à saúde humana. Os poluentes emergentes podem chegar às redes de coleta de esgoto e atingirem ecossistemas aquáticos diversos por meio do lançamento de correntes não segregadas (vasos sanitários, lavatórios, chuveiros, pias de cozinha e ralos) e segregadas de esgotos (águas cinzas e águas negras). Tais correntes podem conter medicamentos, hormônios naturais, produtos de limpeza e higiene pessoal oriundas de dejetos humanos. Uma outra fonte de contaminação é o descarte nas tubulações sanitárias de medicamentos não usados ou com prazos de validade expirados (AQUINO et al., 2013; TAMBOSI et al., 2010).

Dentre os impactos causados, alguns destes poluentes são capazes de provocar alterações no sistema endócrino dos organismos vivos, sendo assim denominados disruptores endócrinos (DE). Os DE são conhecidos como uma classe de compostos químicos de origem antrópica imitando ou inibindo a ação natural do sistema endócrino em animais e seres humanos como a síntese, secreção e reprodução (CHANG, 2009). Essas substâncias são encontradas no meio ambiente em concentração da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , e mesmo em baixas concentrações podem interferir no sistema endócrino tanto do ser humano e seus

descendentes, como da fauna aquática.

Uma das substâncias que apresenta potencial interferência no sistema endócrino é o bisfenol-A (BPA). O BPA é um composto orgânico considerado como contaminante ambiental (KAWAHATA et al., 2004) utilizado, principalmente, como monômero na produção de plásticos policarbonatos. Os policarbonatos estão presentes em aplicações domésticas, como por exemplo, garrafas plásticas, mamadeiras, em produtos eletroeletrônicos e para encapar componentes elétricos em automóveis (CHEN et al., 2010; VOGEL, 2009). Adicionalmente, também é usado como estabilizante ou antioxidante na manufatura de outros tipos de plásticos, sendo o componente principal da resina epóxi, material utilizado em embalagem de alimentos, embalagens para fármacos, adesivos e selantes dentários (SUN et al., 2001; LIU, WHITMAN, 2008).

Além dos efeitos nocivos aos organismos vivos, um outro problema dessas substâncias nas águas de abastecimento refere-se ao seu tratamento para consumo humano. A maioria das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) são do tipo convencional, compostas pelas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. Estes processos físico-químicos apresentam baixa eficiência na remoção de compostos orgânicos sintéticos e emergentes, que muito raramente são considerados nas análises rotineiras de qualidade da água potável tratada (GWENZI et al., 2017).

No Brasil, os parâmetros de qualidade da água para consumo humano são regidos pelo Anexo XX da Portaria de consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). Esta portaria apresenta uma série de compostos inorgânicos e orgânicos, agrotóxicos e desinfetantes listados como substâncias químicas de potencial risco à saúde humana. Já a comunidade científica tem relatado a presença de novos compostos nas águas naturais também de efeitos nocivos aos organismos expostos, como é o caso dos interferentes endócrinos.

Dessa forma, é necessário que estes poluentes sejam inseridos nos parâmetros de qualidade da água para consumo, uma vez que há comprovação de seus riscos à saúde humana (WANG et al., 2015; HAN; HONG, 2016). Neste cenário seria exigido das estações de tratamento processos complementares em seu sistema, visando a remoção de compostos emergentes como o bisfenol-A.

Para complementar o tratamento convencional, novas tecnologias de tratamento de água estão sendo estudadas para possibilitar a garantia de atendimento ao padrão de potabilidade para a água produzida para abastecimento público. Alguns exemplos incluem

precipitação química, osmose, evaporação, flotação, PSM (processos de separação por membranas), troca iônica e adsorção (BABU E GUPTA, 2008).

A adsorção é um fenômeno físico-químico de adesão de moléculas de uma substância presente em fase gasosa ou líquida em uma superfície sólida. A adsorção é uma atraente tecnologia utilizada para a remoção de diversos poluentes como metais pesados e compostos orgânicos. Como principais vantagens haveriam: possibilidade de reutilização do adsorvente, relativo baixo custo operacional, maior seletividade para os poluentes e tempo de operação curto (CUEVAS, 2011).

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com alta capacidade adsortiva, é necessário escolher um adsorvente que possua poros de diâmetro variando entre poucos angstroms a poucas dezenas de angstroms (RUTHVEN, 1984). Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas.

Tendo em vista a importância do estudo da adsorção e da utilização de materiais minerais e sua possível utilização na remoção de poluentes orgânicos danosos ao meio ambiente e a saúde humana, o presente trabalho avalia a aplicação de uma amostra composta de saibro contendo zeólita, como adsorvente do bisfenol-A, presente em uma solução aquosa. Nesse estudo foi avaliado o desempenho do sistema de adsorção, em termos da quantidade do poluente removida da solução aquosa, buscando determinar a melhor condição de remoção através da construção e avaliação das curvas de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de remoção de bisfenol-A (BPA) em amostras aquosas sintéticas por adsorção em adsorvente de saibro contendo zeólita.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material saibro contendo zeólita através de análise granulométrica, determinação da área superficial, difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de energia dispersiva;
- Avaliar o efeito do pH e massa sobre a capacidade de remoção de BPA em solução aquosa;
- Avaliar o melhor tempo de contato na adsorção de BPA com o adsorvente estudado;
- Avaliar o modelo de isoterma de adsorção que melhor se adequa ao processo de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica a seguir, propõe a base técnica para a contextualização dos disruptores endócrinos, em especial o BPA e do adsorvente estudado. Além disso, o capítulo fornece a base técnica para fundamentar os métodos utilizados no trabalho, bem como avaliar os resultados experimentais.

3.1 RECURSOS HÍDRICOS

A urbanização aumentou com o desenvolvimento das atividades industriais, o que direcionou milhões de indivíduos para as cidades. Esse acontecimento provoca transformações violentas na natureza, originando vários problemas ambientais, como poluições, desmatamento, diminuição da biodiversidade, variações do clima, produção de lixo e de esgoto, contaminação das águas, entre outros (CERQUEIRA, 2007).

Água é essencial para a sobrevivência dos organismos vivos, constituindo em uma interface de troca constante entre a biota e o meio, sendo esses fluxos materiais fundamentais para o equilíbrio do meio ambiente. Além de sua qualidade e disponibilidade ser importante para manter as atividades e diversidades biológicas do planeta, a água é um recurso natural que influencia de forma decisiva em qualquer atividade econômica e social (GALVAN et al., 2006).

A utilização da água pela sociedade humana visa atender suas necessidades pessoais, atividades econômicas (agrícolas e industriais) e sociais. No entanto, essa diversificação no uso da água, quando realizada de forma inadequada, provoca alterações na sua qualidade, causando poluição, comprometendo os recursos hídricos e, por consequência, seus usos para os diversos fins.

Entre as principais causas da poluição aquática pode-se citar o alto grau de urbanização aliado à falta de ações de saneamento básico, o desenvolvimento da indústria e seus despejos complexos. Tais efluentes podem conter variados poluentes orgânicos, inorgânicos e metais pesados. Além disso, o aumento da produção agrícola que exige uma maior carga de fertilizantes inorgânicos e agrotóxicos diversos. Todos esses despejos são transportados pelas águas, através do escoamento superficial, chegando aos corpos hídricos (ZANELLA, 2012).

A ineficiência de um sistema de coleta aliado ao crescente uso de compostos

químicos, bem como o lançamento inadequado de efluentes industriais e domésticos têm levado ao surgimento dos chamados contaminantes emergentes (CE) ou poluentes emergentes (PE) nos ecossistemas aquáticos e terrestres.

Os Contaminantes Emergentes são micropoluentes detectados em concentrações muito baixas, na ordem de microgramas ou nanogramas em diferentes matrizes biológicas. Estudos em diversas partes do mundo indicam a presença deles nos efluentes domésticos, de confinamento e industriais. Assim podem seguir aos cursos hídricos com tratamento pouco eficiente ou nenhum. A meia vida desses compostos por vezes é pequena. No entanto, o lançamento é constante e a transformação dos mesmos em outros compostos mais tóxicos tem despertado preocupação, já que doses muito baixas são capazes de provocar alterações no organismo receptor.

3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os estudos sobre a ocorrência de poluentes emergentes no meio ambiente começaram ainda na década de 80 (AHERNE, ENGLISH, e MARKS, 1985; AHERNE e BRIGGS, 1989) e alertaram sobre o possível risco tóxico desses contaminantes, que apesar de se apresentarem em baixas concentrações tem recarga contínua.

Um poluente emergente é um produto químico ou material caracterizado por uma potencial ameaça para a saúde humana ou para o ambiente ou por uma falta de padrões de saúde publicados. Um poluente também pode ser "emergente" devido a descoberta de uma nova fonte ou de uma nova via de contato para os seres humanos (EPA, 2013). Suas propriedades físico-químicas determinam não apenas sua ação específica ou capacidade de alteração endócrina, mas também seu comportamento no meio ambiente.

Outra definição, com um enfoque maior nas possíveis legislações pertinentes, é dada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês United States Environmental Protection Agency). Segundo a USEPA, contaminantes emergentes são “poluentes (bióticos e abióticos) que, atualmente, não estão incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre (eco)toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários compartimentos ambientais” (USEPA, 2011).

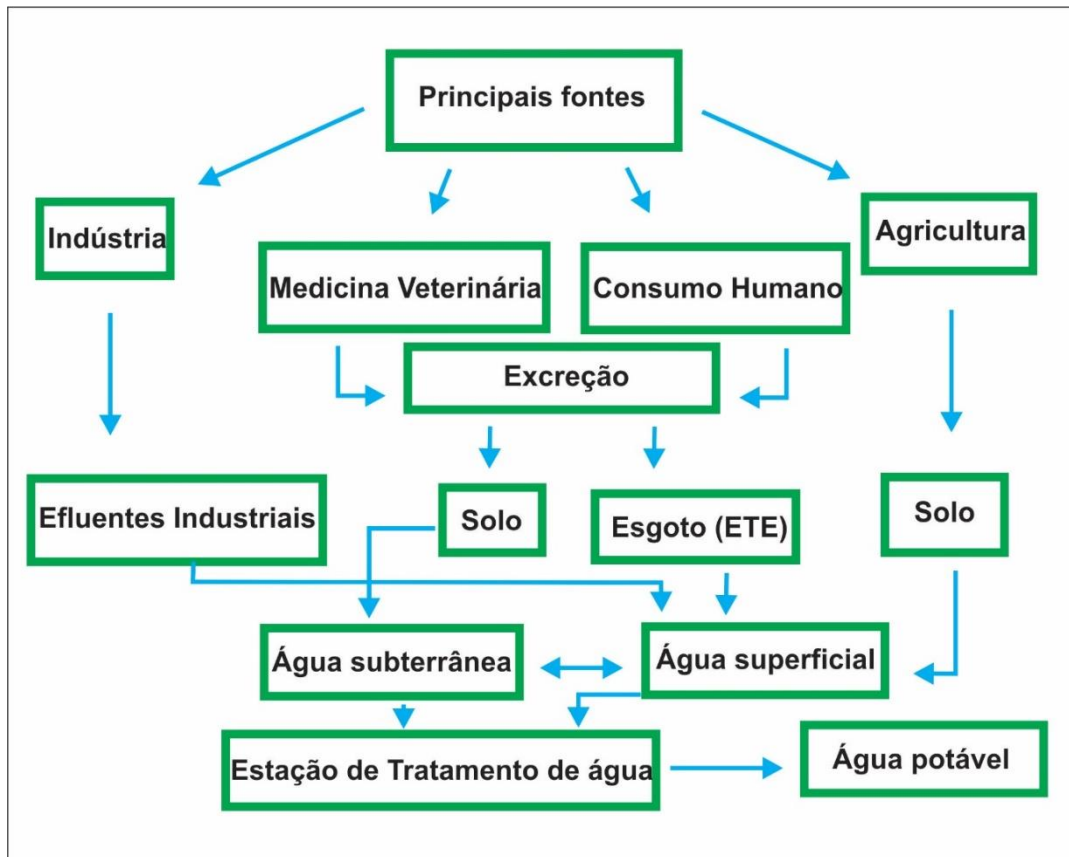
Segundo Rodriguez-Mozaz et al. (2004), os contaminantes emergentes podem ser classificados em categorias de acordo com sua classe química, tipo de uso (industrial ou

doméstico), efeito, fonte e exposição. Sendo assim, inúmeras substâncias enquadram-se na classe dos contaminantes emergentes, tais como (REIS FILHO et al., 2007; CORREIA, 2008):

- Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal;
- Repelentes, produtos de origem veterinário;
- Surfactantes;
- Produtos para desinfecção de água;
- Aditivos;
- Antibióticos;
- Pesticidas;
- Cafeína;
- Produtos de beleza e limpeza.

A poluição ocasionada pelos contaminantes emergentes pode ser atribuída principalmente à carência de tratamentos de esgoto, sendo este o principal meio de poluição. É necessário ressaltar que no Brasil não há uma legislação que aborde a presença dos contaminantes emergentes no ambiente hídrico. Adicionalmente, carece de estudos oficiais que tratem da quantificação destes compostos visando impor normas e mudanças no sistema de tratamento. A Figura 1 mostra, esquematicamente, os diversos caminhos para o descarte destes contaminantes no meio ambiente.

Figura 1- Possíveis caminhos para o descarte de contaminantes no meio ambiente



Fonte: Sousa, 2015.

Por meio da Figura 1 é possível observar que os contaminantes emergentes têm sua origem associada a mecanismos de descarte, higienização e excreção comumente praticados nas grandes cidades. Esse esgoto, tratado ou não, chega às águas superficiais levando ao aparecimento de muitas espécies químicas estranhas ao meio, incluindo os contaminantes emergentes. Há também outras fontes de contaminação, que incluem a lixiviação de substâncias e o lodo proveniente das estações de tratamento de esgoto, por exemplo.

Em linhas gerais, os contaminantes emergentes (CE) abrangem um leque de substâncias, e com o aumento da produção e consumo, a presença desses compostos em águas residuais e superficiais tem sido cada vez mais frequente (JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013; VERLIEFDE et al., 2007). Estes poluentes, mesmo em baixas concentrações, podem ter efeitos adversos sobre o meio ambiente e a saúde humana, como, por exemplo, desregulação endócrina e distúrbios metabólicos (AQUINO et al., 2013; JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013).

Dentre os desreguladores endócrinos, também estão os hormônios naturais e sintéticos (e.g. estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol), cujos efeitos associados à sua

exposição têm sido observados sob o sistema reprodutivo de peixes, animais selvagens e até mesmo de seres humanos. Tais compostos fazem parte do metabolismo do corpo humano e são excretados naturalmente (estrona e estradiol), enquanto outros são utilizados na formulação de anticoncepcionais (17 α -etinilestradiol). Por isso, a exposição a tais desreguladores tem sido cada vez mais frequente e seus efeitos mais discutidos. Esses efeitos podem ainda ser cumulativos, ou seja, só vão aparecer nas gerações subsequentes, e ainda irreversíveis, ameaçando o desenvolvimento sustentável do ser humano (AQUINO et al., 2013; BILA, DEZOTTI, 2007).

3.3 DISRUPTORES ENDÓCRINOS

Os disruptores/desreguladores ou interferentes endócrinos fazem parte de uma categoria recente de poluentes ambientais que atuam e interferem nas várias funções do sistema endócrino, dentre estes pode-se destacar os hormônios sintéticos ou naturais (IBAÑEZ et al., 2005).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, um desregulador endócrino é uma substância ou mistura química que pode interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais interferindo na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais. Esses hormônios são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento (GHISELLI; JARDIM, 2007; RAIMUNDO, 2007; CHANG et al., 2009). Já de acordo com o Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), um desregulador endócrino é definido como uma substância ou mistura exógena que altera a função do sistema endócrino e conseqüentemente causa efeitos adversos em um organismo saudável, em seus descendentes ou ainda em subpopulações (DAMSTRA et al., 2002).

Os primeiros estudos sobre substâncias consideradas disruptores endócrinos ocorreu através de observação da interferência de várias substâncias sobre o sistema endócrino, em 1962, por Rachel Carson, a qual tentou alertar sobre a exterminação de várias espécies de animais (BIRKETT, LESTER, 2003).

É necessário salientar que as principais fontes de contaminação por disruptores endócrinos ocorre através da ingestão de alimentos ou água que possuem, mesmo em pequena quantidade, substâncias tais como pesticidas e hormônios. Essas substâncias aparecem no meio ambiente em concentração da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} e podem ocasionar efeitos

adversos em organismos aquáticos, terrestres e humanos (DREWS, 2000).

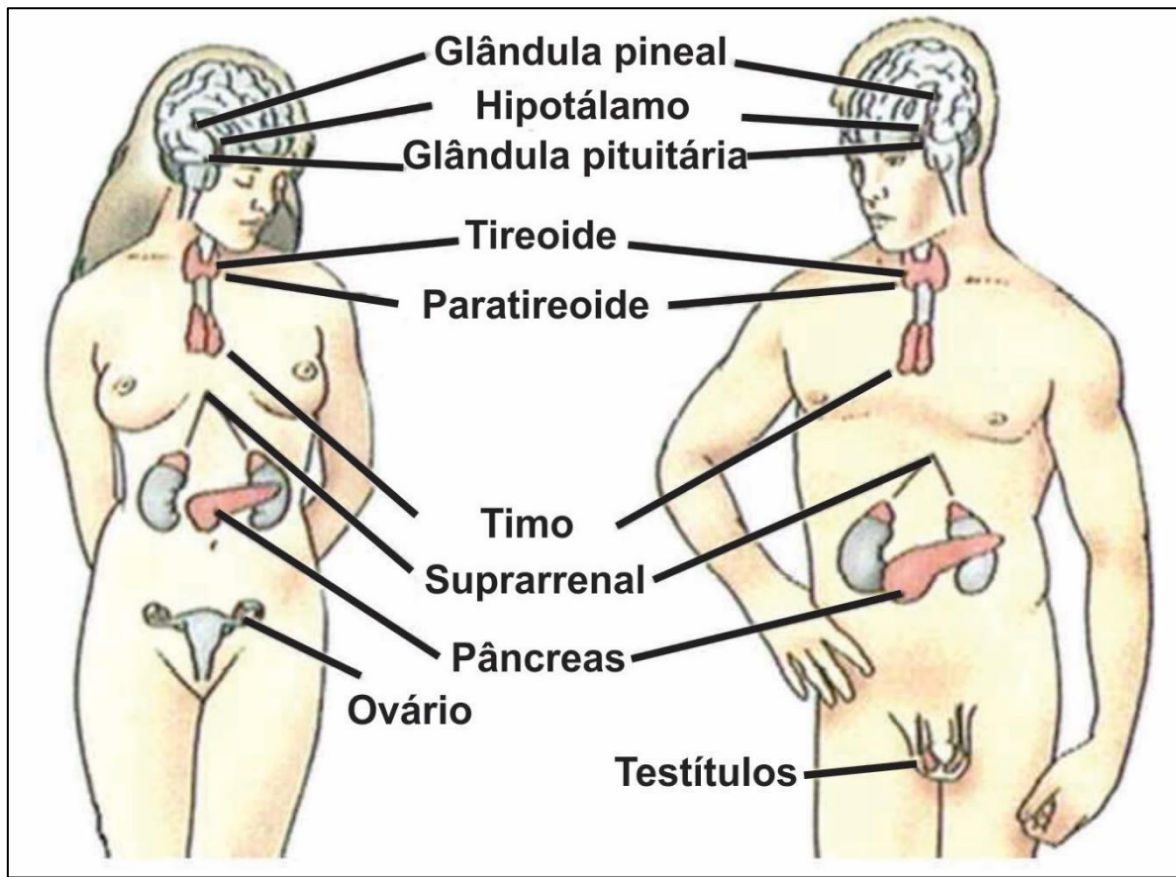
De acordo com Reis Filho et al. (2007) e Santamarta (2001), os desreguladores endócrinos podem atuar de diversas maneiras no organismo: limitando um hormônio natural; incentivando ou bloqueando a produção de hormônios; inativando enzimas responsáveis pela decomposição de hormônios; destruindo ou modificando a estrutura de um hormônio natural.

3.3.1 Sistema Endócrino e Mecanismo de ação dos Disruptores Endócrinos

Os organismos multicelulares necessitam de um mecanismo que integre e controle a funcionalidade das diferentes células, e este papel é exercido pelo sistema nervoso e endócrino. O funcionamento desses dois sistemas é bem distinto, uma vez que o sistema nervoso se comunica através de impulsos elétricos e o sistema endócrino trabalha transportando informações através dos hormônios. Sendo assim, o sistema endócrino é responsável por processos vitais ao organismo, como velocidade das reações químicas, permeabilidade das membranas celulares, níveis de composição do sangue e pressão sanguínea, características sexuais, manutenção da homeostase, entre outros (BIRKETT; LESTER, 2003; GUYTON, HALL, 1997; LINTELMANN et al., 2003).

O sistema endócrino é constituído por um conjunto de glândulas localizadas em diferentes áreas do corpo, entre as quais é possível citar a tireoide, as gônadas e as glândulas suprarrenais, e pelos hormônios por elas sintetizados, tais como a tiroxina, os estrogênios e progestagênios, a testosterona e a adrenalina. Os hormônios são sintetizados e excretados para a corrente sanguínea através dessas glândulas. A Figura 2 apresenta a distribuição das diversas glândulas pertencentes ao sistema endócrino humano (BERALDO, 2012).

Figura 2 - Glândulas que compõem o sistema endócrino humano.



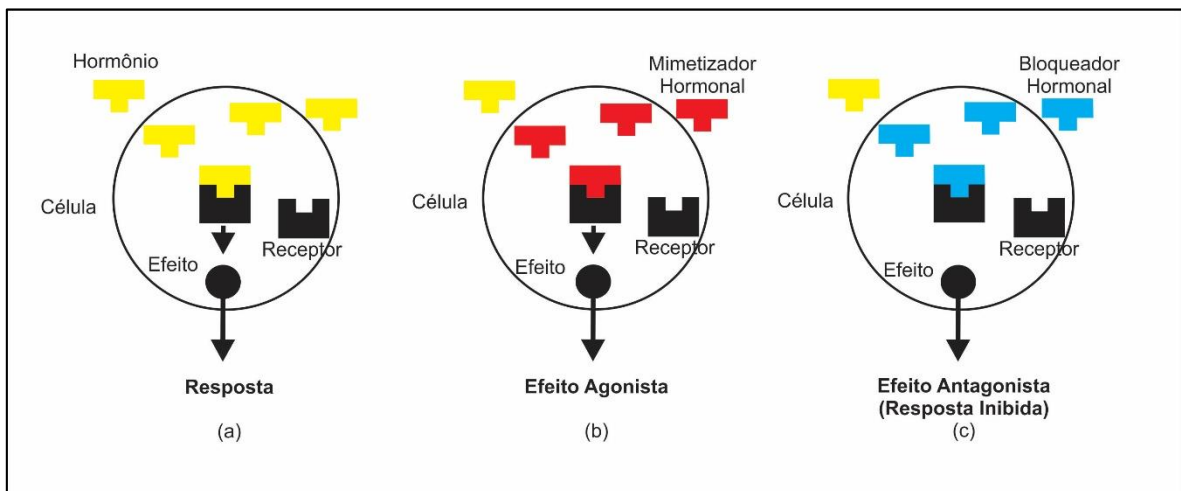
Fonte: Beraldo, 2012.

Hormônios são transmissores químicos que respondem pela comunicação entre diferentes tipos de células, as quais identificam os hormônios através de receptores que são estruturas proteicas especializadas em reconhecimento molecular. Depois da aproximação e interação (hormônio-receptor) ocorre uma série de reações bioquímicas, levando a respostas biológicas específicas (REIS FILHO et al., 2006). Os hormônios têm como função controlar algumas funções como atividades de órgãos completos, níveis de sais, açúcares e líquidos no sangue, o uso e armazenamento de energia, o crescimento e o desenvolvimento de um determinado organismo, sua reprodução, suas características sexuais etc. (GHISELLI & JARDIM, 2007).

A ação de um determinado hormônio inicia-se através da sua ligação a um receptor específico, no interior de uma célula. O complexo resultante liga-se a regiões específicas do DNA (Ácido desoxirribonucleico) presente no núcleo da célula, o que determina a ação dos genes. Certas substâncias químicas podem também se ligar ao receptor hormonal e, conseqüentemente, mimetizar ou bloquear a ação do próprio hormônio (BIRKETT & LESTER, 2003; GHISELLI & JARDIM, 2007).

Os desreguladores endócrinos afetam as funções vitais nos seres vivos, onde provoca uma nova resposta hormonal devido a interferências na secreção, transporte, síntese, ligação e eliminação dos hormônios naturais do organismo. Dois processos podem ser desencadeados quando um desregulador endócrino interage com os receptores hormonais, são eles o efeito agonista e o efeito antagonista. Quando a substância interage com o receptor hormonal produzindo uma resposta diferente da natural, ele atua como um mimetizador, ou seja, a substância imita a ação de um determinado hormônio, este é o efeito agonista. Já outras substâncias podem agir como bloqueador hormonal inibindo a resposta natural esperada, sendo este o efeito antagonista, (REYS, 2001; LEANDRO, 2006). A Figura 3 apresenta o mecanismo de ligação entre o hormônio e o receptor hormonal gerando uma resposta natural e apresentando os efeitos agonistas e antagonistas.

Figura 3 - Mecanismo de ligação entre o hormônio e o receptor hormonal gerando (a) resposta natural, (b) efeito agonista, (c) efeito antagonista



Fonte: Ghiselli, 2006, Bianchetti, 2008.

Assim, os disruptores endócrinos podem interferir no funcionamento do sistema endócrino de três formas: imitando a ação de um hormônio produzido naturalmente pelo organismo desencadeando, deste modo, reações químicas semelhantes no corpo; bloqueando os receptores nas células que recebem os hormônios, impedindo assim a ação dos hormônios naturais; ou afetando a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção dos hormônios, alterando as concentrações dos hormônios naturais (GHISELLI & JARDIM, 2007).

3.3.2 Tipos de Disruptores Endócrinos

Com base em informações disponíveis na literatura foram elaboradas, por várias organizações mundiais, listas de substâncias químicas suspeitas de causar desregulação do sistema endócrino (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1999; COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2001; PETROVIC et al., 2001). Diante dos problemas causados por diversos compostos orgânicos, a União Europeia e os Estados Unidos estabeleceram uma lista de substâncias que devem ser estudadas para avaliar seu potencial na desregulação endócrina.

As substâncias classificadas como DE, incluindo substâncias naturais e sintéticas, usadas ou produzidas para uma infinidade de finalidades podem ser agrupadas em duas classes:

- Substâncias sintéticas - utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas (herbicidas, fungicidas e moluscicidas); utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, bifenilas policloradas, alquilfenóis e seus subprodutos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), ftalatos, bisfenol-A (BPA), metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos, como os estrogênios sintéticos dietilestilbestrol e 17 α -etinilestradiol.
- Substâncias naturais - fitoestrogênios, tais como, genisteína e metaresinol e estrogênios naturais 17 β -estradiol, estrona e estriol.

Algumas dessas substâncias tiveram seus usos proibidos ou não são mais produzidas, porém ainda podem ser encontradas no meio ambiente. A Tabela 1 apresenta algumas substâncias conhecidas ou suspeitas de serem DEs.

Tabela 1 - Alguns compostos classificados como desreguladores endócrinos

Classe	Compostos
Ftalatos	dimetil ftalato (DMP), dietil ftalato (DEP), di-iso-butil ftalato (DIBP), di-n-butil ftalato (DBP), butilbenzil ftalato (BBP), dicioexilo ftalato (DCHP), di-(2-etil-exil) ftalato (DEHP), di-noctilftalato (DOP), di-isoctil ftalato (DIOP)
Alquilfenóis	nonilfenol, nonilfenol etoxilado, octilfenol, octilfenol etoxilado
Organoclorados	dibenzo-p-dioxina, TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-pdioxina), TCFD (2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano)
Bisfenol	Bisfenol-A
Parabenos	benzilparabeno, isobutilparabeno, butilparabeno, npropilparabeno, etilparabeno, metilparabeno

Conclusão

Classe	Compostos
Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos	naftalina, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, fluoranteno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno,
Metais potencialmente tóxicos	cadmio, mercúrio, chumbo, zinco
Pesticidas	Inseticidas: DDT, DDE, deltameterin, carbofurano Herbicidas: atrazina, linuron Fungicidas: vinclozolina, carbendazime, penconazol, procloraz, procimidona
Compostos orgânicos de estanho	tributilestanho (TBT), trifenilestanho (TPT)
Bifenilas policloradas	2,4,4'-triclorobifenil, 2,2',5,5'-tetraclorobifenil, 2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil, 2,3',4,4',5-pentaclorobifenil
Retardantes de chama bromado	polibromobifenila (PPB), 2,2',4,4'-tetrabromodifenil eter (BDE47), 2,2',4,4',5-pentabromobifenil eter (BDE 99), 2,2',4,4',5',6-hexabromodifenil eter (BDE 154)
Fitoestrogênios	Isoflavona: daidzeína, genisteína Lignanas: metaresinol, enterodiol
Estrogênios naturais	estrone (E1), 17 β -estradiol (E2)

Fonte: Adaptado de BILA e DEZOTTI, 2007.

Os ftalatos são usados como aditivos (plastificantes) em alguns plásticos, principalmente na produção de PVC. Podem ser encontrados em brinquedos infantis, embalagens de produtos alimentícios e equipamentos médicos. Devido a sua persistência no meio ambiente, os ftalatos são comumente encontrados em águas superficiais e de subsolo (FROMME et al., 2002).

Os surfactantes alquilfenóis e seus etoxilados, particularmente o nonilfenol, apresentam uma variedade de aplicações, incluindo detergentes industriais e domésticos, lubrificantes, emulsificantes e estão presentes em formulações de pesticidas, de tintas e de produtos de uso pessoal. Nas estações de tratamento de efluentes (ETE), os alquilfenóis polietoxilados são inicialmente biodegradados, derivando em metabólitos persistentes e altamente lipofílicos, incluindo alquilfenóis etoxilados e, finalmente, nos alquilfenóis, tais como nonilfenol e octilfenol (ROUTLEDGE; SUMPTER, 1996). Estes metabólitos são frequentemente detectados nos efluentes de ETE e águas superficiais (SOLÉ et al., 2000), sendo também relatados seus efeitos em organismos expostos a essas substâncias estrogênicas (JOBILING, et al., 1998).

Alguns subprodutos de processos de combustão (Incineração de resíduos urbanos e resíduos perigosos) são suspeitos de serem desreguladores endócrinos, como o Dibenzo-p-dioxinas policloradas e dos Dibenzofuranos policlorados (ASSUNÇÃO & PESQUERO, 1999; BAIRD, 2002).

Os parabenos são agentes antimicrobianos utilizados em diversos produtos e a

preocupação relacionada à ampla utilização desses agentes tem aumentado devido aos riscos associados com seus efeitos disruptores endócrinos. Os parabenos são primariamente metabolizados em ácido para-hidroxibenzoico e posteriormente em conjugados glicuronídeos e sulfatos que são excretados na urina.

Os HPA são substâncias que apresentam potencial de bioacumulação e atividade estrogênica. Esses podem ser encontrados na indústria petroquímica e na queima de gasolina e óleo diesel (SANTODONATO, 1997).

Estudos experimentais têm investigado a capacidade de baixas doses de metais pesados como cádmio e mercúrio, também apresentaram atividade semelhante no sistema endócrino, especialmente nas suas formas orgânicas. São relatadas alterações no sistema reprodutivo em populações de espécies de peixes, distúrbios na síntese de cortisol em peixes, indução da síntese de vitelogenina (FOSSI et al., 2004).

Resíduos de vários pesticidas vêm sendo encontrados em alimentos, água potável e corpos hídricos. Eles são o maior grupo de substâncias classificadas como Des (BILA; DEZOTTI, 2007).

Os compostos orgânicos contendo estanho são substâncias que também causam efeitos no sistema endócrino de animais. Esses compostos possuem uma infinidade de aplicações, sendo seu maior uso em tintas usadas no casco de embarcações para protegê-las da ação de organismos incrustantes (antiincrustantes), além de também serem utilizados como estabilizantes em plásticos e pesticidas (LINTELMANN et al., 2003). Podem ser detectados em águas naturais e sedimentos marinhos, impondo grande risco aos organismos aquáticos. Estudos demonstraram o desenvolvimento de anomalias no sistema reprodutivo relacionado à exposição de animais aquáticos a esses compostos (FERNANDEZ et al., 2002).

Várias são as substâncias que possuem a capacidade de afetar o sistema endócrino, tais como as bifenilas policloradas (PCB). No passado, eram utilizados em várias aplicações, como fluidos de transferência de calor em transformadores e como fluidos dielétricos em capacitores. Contudo, ainda que não estejam mais sendo usados, estão presentes em algumas instalações antigas. (BIRKETT, 2003).

Os retardadores de chama bromados são um grupo de substâncias químicas adicionadas em alguns produtos, como computadores, TV e tecidos domésticos para atrasar a combustão. Essas substâncias são persistentes, lipofílicas e bioacumulativas (BILA; DEZOTTI, 2007).

Há também os fitoestrogênios que são substâncias presentes nas plantas, como nas sementes de soja, que quando ingeridas por seres humanos podem agir de forma similar dos

esteroides naturais. Os fitoestrogênios são facilmente metabolizados e excretados pelo ser humano por meio da urina e da bÍlis, na forma de glucoronÍdios e sulfados conjugados, portanto, a inclusão destas substâncias na dieta dos seres humanos traz mais efeitos benéficos à saÍde do que maléfics (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Estrogênios naturais também fazem parte da classe dos DEs. Pesquisas demonstram que os estrogênios estrona e 17 β -estradiol são os maiores responsáveis pela atividade estrogênica nos efluentes de ETE (SOLÉ et al., 2003). Estrogênios naturais também são encontrados em águas naturais, no solo e lodos biológicos em várias partes do mundo. Esses estrogênios são naturalmente e diariamente excretados na urina humana e, assim, descartados no esgoto doméstico.

O BPA é extensamente usado na produção de plásticos, em particular os policarbonatos e resinas epóxi. Pode ainda ser encontrado em adesivos, papel para fax, tubulações, painéis de carros e produtos eletrnicos. Também estão presentes em revestimentos de latas de conservas e frascos de alimentos para bebês podendo ser liberado destes causando problemas para a saÍde humana. Alguns polÍmeros usados no tratamento dentário também contêm BPA (FÜRHACKER; SCHARF; WEBER, 2000). A exposição humana a esse composto é considerável e sua atividade estrogênica tem sido muito relatada (FROMME et al., 2002).

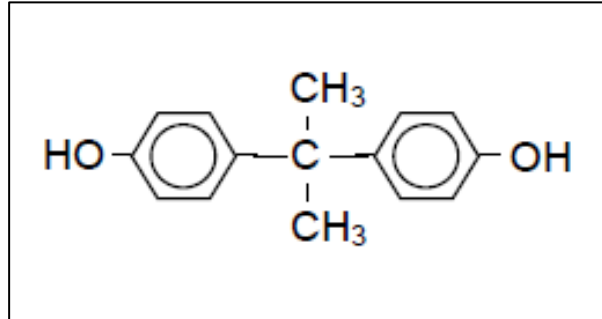
3.4 BISFENOL-A

Bisfenóis são compostos com estrutura quÍmica de difenilalcanos hidroxilados, que contêm dois anéis aromáticos unidos por uma ligação de carbono. Devido à propriedade que este composto apresenta, de conferir maior resistênca, estabilidade e flexibilidade aos materiais este é utilizado, principalmente, como monômero na produção de plásticos policarbonatos. Este tipo de plástico é usado em aplicações domésticas (XAVIER, 2011).

Bisfenol-A ou 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano ou 4,4-isopropilideno difenol, mostrado na Figura 4, foi primeiramente descrito pelo quÍmico russo Alexander P. Dianin em 1891, no entanto sua sÍntese foi apenas reportada por Theodor Zincke na universidade de Marburg na Alemanha (HUANG et al., 2012); pode ser sintetizado a partir da reação de condensação do fenol com acetona na presença de uma resina trocadora de íons fortemente ácida, na forma de gel. Este composto é moderadamente solúvel em água e dissocia em ambiente alcalino (pKa 9,6–10,2). O BPA é um composto orgânico, com baixa pressão de

vapor, baixa volatilidade e à temperatura ambiente encontra-se na forma sólida.

Figura 4- Fórmula estrutural do bisfenol-A



Fonte: COSTA, 2008.

As espécies de bisfenóis com grupo OH na posição *para* (prefixo que faz parte da nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos e tem a função de denominar a posição da ramificação no anel aromático - posição *para* é 1-4.), e configuração angular, como o bisfenol-A, são capazes de fazer pontes de hidrogênio com os sítios receptores estrogênicos. Na Tabela 2 estão as propriedades físicas e químicas do BPA.

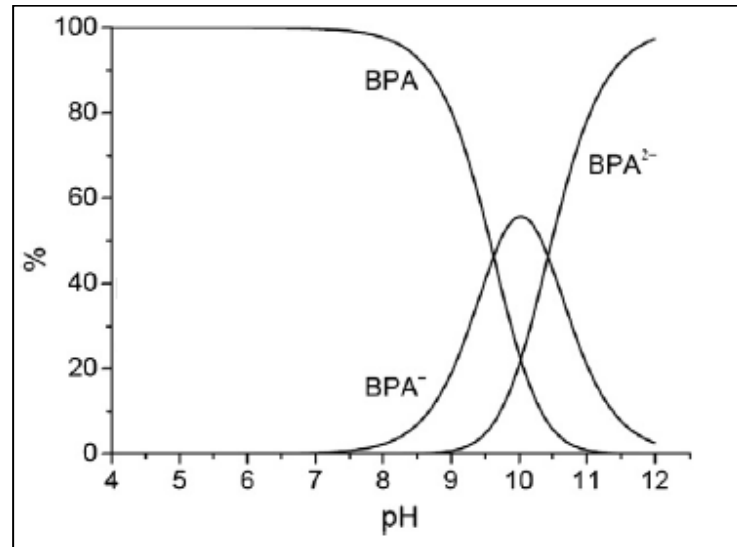
Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do BPA.

Propriedade	Valor
Fórmula Química	$C_{15}H_{16}O_2$ ou $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2^a$
Massa molar	228,89 g.mol ^{-1b}
Solubilidade em água (20-25°C)	120-200 mg.L ^{-1c}
Log KOW	2,20 a 3,82 (25°C) ^c pH 1-8: 3,43; pH 10: 3,03 ^d
pKa	9,6 – 10,2 ^a
Constante da Lei de Henry (25°C)	1×10^{-10c}
Ponto de fusão	153°C ^c
Ponto de Ebulição	220°C ^c
Tamanho molecular (nm)	Espessura em x: 0,383 ^d Espessura em y: 0,587 ^d Espessura em z: 1,068 ^d

Fonte: Zhang et al. (2006^a); Gómez et al. (2007^b); Geroma e Matsumoto (2009^c); Su-Hua et al. (2010^d).

O BPA pode apresentar distintas espécies químicas, dependendo do pH do meio em que se encontra. A Figura 5 apresenta as diferentes formas do BPA em função do pH.

Figura 5- Diagrama da distribuição de espécies químicas de BPA em função do pH



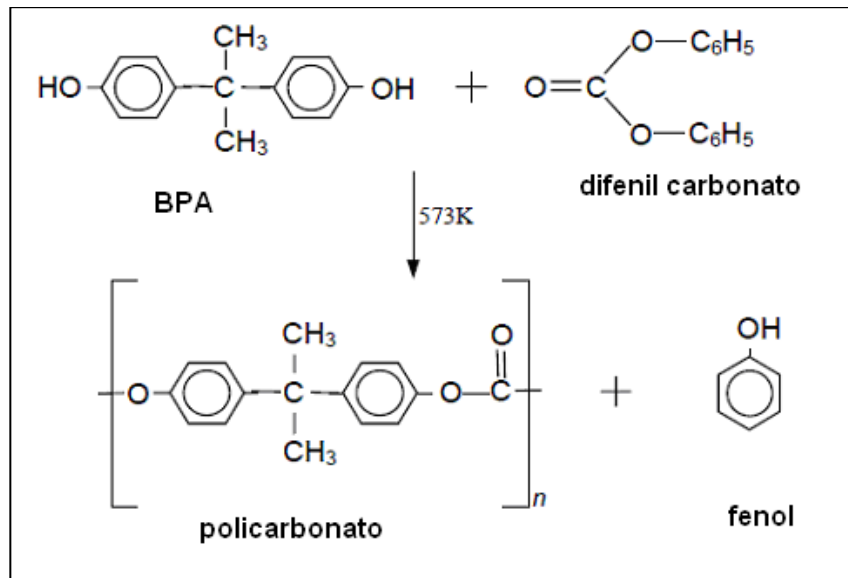
Fonte: Adaptado de Dong et al., 2010.

O BPA é produzido pela condensação do fenol com acetona em pH ácido, alta temperatura e na presença de catalisadores ácidos; depois o BPA é purificado através de destilação, para após ser filtrado e seco. Para minimizar o uso de reagentes, diferentes tecnologias de catálise e purificação vem sendo usadas nas últimas décadas (STAPLES et al., 1998).

A produção global de BPA foi estimada em 1,1 mil toneladas por ano em 1993 e 1,6 milhões de toneladas por ano em 1996 (GROSHART et al., 2001). Já em 2006, a demanda global de BPA foi de 3,9 milhões de toneladas e em 2010 houve um crescimento para cerca de 5 milhões de toneladas (BALLESTEROS-GÓMEZ et al., 2009). De acordo com pesquisa publicada por Tsai (2006) o acréscimo da produção se dá pelo aumento de produtos revestidos com BPA.

Estima-se que 95% do BPA produzido industrialmente é utilizado para produzir resinas de policarbonato e epóxi, sendo os 5% remanescentes usados em uma variedade de outros produtos. Estes incluem resinas fenoplásticas, resinas fenólicas, resinas insaturadas de poliéster, antioxidantes e inibidores para processamento e fabricação de PVC, polióis, poliamida modificada, retardantes de chamas (como o tetrabromoBisfenol-A), equipamentos automotivos e de transporte, dentre outros (HUANG et al., 2012). Na Figura 6 é apresentado o fluxograma de produção de resina de policarbonato.

Figura 6 - Esquema de síntese de resina de policarbonato



Fonte: Adaptado de Rykowska e Wasiak, 2006.

Estudos mostraram que o composto bisfenol-A possui a propriedade de interferir no sistema endócrino humano (XAVIER, 2011), pois se trata de um desregulador endócrino. Destaca-se por estar presente em uma ampla gama de produtos “finais” como adesivos, CDs, aditivos de papéis térmicos, revestimentos em veículos, plásticos de embalagens de alimentos, bebidas, tampas de latas, no revestimento interno de latas de armazenamento de diversos alimentos enlatados e em tubulações de abastecimento de água (RIVAS et al., 2008).

O bisfenol-A apresenta baixo potencial de bioacumulação/biomagnificação e a toxicidade deste foi testada para uma grande diversidade de organismos de água doce e salgada, em todos os níveis da cadeia trófica, sendo que em geral, os microrganismos apresentam maior sensibilidade, enquanto que as algas são os indivíduos menos sensíveis (STAPLES et al., 1998). O potencial estrogênico do BPA é uma questão polêmica, já que normalmente este índice é calculado com base ao potencial do 17 β -estradiol, tratando-se de uma substância de baixo potencial estrogênico. Contudo, outros estudos demonstram que a magnitude de resposta frente ao estímulo a algumas glândulas destes dois interferentes endócrinos é similar e concluem que o BPA em concentrações inferiores a uma parte por trilhão é suficiente para provocar alterações nas funções do organismo. Portanto, este não deve ser considerado um interferente endócrino de baixo potencial (VOM SAAL & HUGHES, 2005).

É importante destacar que estudos epidemiológicos levaram à comprovação de que há correlação entre a concentração de bisfenol-A no sangue, com o desenvolvimento de

doenças em seres humanos, tais como obesidade, síndrome dos ovários policísticos, hiperplasia do endométrio e abortos (HIROI et al, 2004; SUGIURA-OGASAWARA et al., 2005). Em estudo divulgado em 2008, foi encontrada correlação entre os níveis de BPA presente na urina de pessoas adultas (18 a 74 anos de idade), com o desencadeamento de diabetes e mau funcionamento do fígado, entre outros efeitos (LANG et al, 2008).

Atualmente no Brasil o uso do bisfenol-A para a elaboração de materiais destinados ao contato com alimentos (embalagens, equipamentos e utensílios) e aditivos para materiais plásticos é regulamentado através das Resoluções RDC n. 56/2012 e 17/2008, respectivamente. Ambas estabelecem o Limite de Migração Específico (LME) de 0,6 mg de bisfenol-A por quilograma de alimento. Países do Mercado Comum do Sul (Mercosul) fazem uso da Regulamentação GMC n. 02/12 e 32/07, que adotam o LME de 0,6 mg.kg⁻¹. A União Europeia estabeleceu um limite de migração específica (LME) para o BPA de 0,6 mg/kg de alimento (Regulamento (EU) nº 10/2011 da comissão 2011).

Desde a década de 90 tem sido detectada a presença de BPA no meio ambiente, na água para consumo e em alimentos (RYKOWSKA E WASIAK, 2006). Em 1993, Krishnan relatou que BPA foi recuperado de frascos de policarbonato durante autoclavagem e que este apresentava atividade estrogênica, tornando os efeitos daquele composto na saúde um assunto controverso (ZHANG et al., 2006).

O BPA é provavelmente o DE mais estudado. A exposição a esta substância geralmente acontece através da ingestão de água em regiões altamente industrializadas, entretanto também aparece em recipientes para armazenamento de água e alimentos. Em 2010, o Canadá tornou-se o primeiro país a declarar o BPA como um componente tóxico e requerer a sua remoção da fórmula de mamadeiras, embora anteriormente a Dinamarca não o tenha declarado como um composto tóxico, porém proibiu seu uso em mamadeiras também. Em 2011, o BPA foi banido de todas as formulações de mamadeiras na Europa. Ainda assim, muitas embalagens de alimentos contêm BPA, que pode ser potencialmente liberado para os mesmos através do aquecimento (ROGERS et al., 2013). Estudos de remoção de DEs como o BPA durante o tratamento de água têm sido limitados devido às baixas concentrações destes compostos em água, o que dificulta as análises dos mesmos (ZHANG et al., 2006).

3.5 REMOÇÃO DE BPA EM MATRIZ AQUOSA

Processos convencionais de tratamento de efluentes como coagulação/sedimentação, floculação/flotação, filtração ou desinfecção por cloração, normalmente aplicados para obter a potabilidade da água, são eficientes na remoção de sólidos suspensos e na remoção de microrganismos patogênicos, contudo não são eficientes na remoção de poluentes emergentes como o Bisfenol-A. Estudos mostram que a cloração de disruptores endócrinos, como o bisfenol-A, pode conduzir a diversos subprodutos organoclorados que podem ser cancerígenos e mutagênicos (GALLARD et al., 2004).

A presença de DE na água que causam danos à saúde humana e de animais é uma preocupação mundial. Tecnologias de tratamentos que podem eficientemente remover esses poluentes têm sido bastante investigadas. No entanto, não só sua eliminação, mas também a destruição do seu efeito potencial deve ser alcançada (BILA; DEZOTTI, 2007).

Novos processos de tratamento de efluentes devem ser desenvolvidos, visando um baixo nível de descarte de poluentes. Dentre eles destacam-se os processos de separação por membranas, processos oxidativos e os processos de adsorção (COSTA et al., 2012; ROSENFELDT et al., 2007).

Xie et al. (2012) estudaram a remoção de BPA e outros DEs por OI (Osmose Inversa) e por Osmose Direta (OD). A vantagem da OD consiste na formação de incrustação menos severa e mais reversível, segundo os autores. Foram avaliadas membranas de triacetato de celulose, com solução de alimentação de $500 \mu\text{gL}^{-1}$ de BPA, pH igual a 7,0 e pressão de operação de 10 bar. A OD foi mais efetiva na remoção de BPA, sendo que após 400 minutos de operação foram obtidas remoções de 75 e 90% para OI e OD, respectivamente.

Yüksel et al. (2013) avaliaram a remoção de BPA por membranas de NF (Nanofiltração) e OI, constituídas de poliamida (PA) e acetato de celulose. A concentração inicial de BPA foi de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e a pressão de operação de 10 bar. Os autores concluíram que as membranas de poliamida exibiram melhores resultados na remoção de BPA. Três tipos de membranas de OI de poliamida apresentaram remoções maiores ou iguais a 98%, enquanto membranas de OI de acetato de celulose apresentaram remoções que variaram de 10 a 40%.

Dessa forma, têm sido estudadas técnicas alternativas para a degradação de perturbadores endócrinos, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POA). Nas últimas décadas aumentou o interesse por esses processos, devido à eficiência da radiação UV combinada a oxidantes na degradação de poluentes emergentes. Bila et al. (2007) estudaram a remoção do 17β -estradiol por ozonização em três diferentes valores de pH 3,0,

7,0 e 11,0 nas concentrações iniciais de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ e $50 \mu\text{gL}^{-1}$. Valores baixos de pH ($\text{pH} < 4$) favorecem a oxidação via ozônio molecular, que é um oxidante mais seletivo com grupamentos específicos. O aumento do pH na ozonização ou a adição de H_2O_2 favorece a decomposição do O_3 em radicais OH. Em pH maior que 10, o O_3 é instantaneamente decomposto em radicais OH. Já em pH 7, ambos oxidantes podem estar atuando simultaneamente. No estudo de remoção do estradiol, os autores observaram que a concentração residual diminuiu com o aumento do pH, ou seja, em pH 11 a oxidação foi mais rápida e mais eficiente do que para baixas concentrações. Nos três valores de pH investigados, a ozonização alcançou altas remoções, maiores do que 99,1%. Contudo, em pH 7 e 11, a atividade estrogênica não foi totalmente removida, mesmo com aumento da dosagem de ozônio, indicando que provavelmente subprodutos estrogênicos foram formados. Os experimentos realizados no efluente de ETE indicaram que o 17β -estradiol é mais lentamente oxidado em uma matriz mais complexa, onde estão presentes outras substâncias orgânicas oxidáveis pelo ozônio.

Torres et al. (2007) verificaram que BPA foi removido completamente após 90 minutos com ultrassom. Porém a combinação de ultrassom com radiação UV e Fe(II), além de aumentarem a remoção de matéria orgânica de um modo geral, permitiram a total remoção de BPA com menor consumo de energia.

Ohko et al. (2001) utilizaram TiO_2/UV para avaliar a fotodegradação do BPA em meio aquoso. Foi utilizada solução de BPA de 40 mg L^{-1} e nessa solução foi adicionado 1 g L^{-1} de TiO_2 formando uma suspensão. Antes do experimento de fotodegradação, essa suspensão foi agitada por mais de 12 horas no escuro até atingir o equilíbrio de adsorção do BPA no fotocatalisador TiO_2 . A suspensão de TiO_2 contendo BPA foi irradiada por uma lâmpada de Hg-Xe (Luminar Ace 210, Hayashi Tokei). Após 15 horas de irradiação, mais de 99% da concentração inicial de BPA foram removidos.

Processos de sorção são geralmente considerados melhores nos tratamentos de águas devido à facilidade de operação e simplicidade no processo. Além disso, estes processos podem eliminar ou reduzir os diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos da água ou de águas residuais, e, portanto, têm uma vasta aplicação no controle da poluição das águas (BABEL & KURNIAWAN, 2003; AKSU, 2005).

Em estudo realizado por Tsai et al. (2006), a concentração da solução foi de 20 mgL^{-1} , dosagem de adsorvente de $0,25 \text{ g.dm}^{-3}$, pH 7,0 e temperatura de 25°C . Foram testados dois tipos de CAG (Carvão Ativado Granular) e quatro minerais: andesita, terra diatomácea, terra ativada branqueada e dióxido de titânio. A adsorção de BPA foi significativamente maior em

CAG, segundo os autores provavelmente devido à baixa polaridade do carvão. Aumentando a concentração inicial da solução também aumentou a adsorção de BPA, devido ao aumento da transferência de massa. Verificando a influência do pH, sendo este analisado em intervalo de 3 a 13, percebe-se um decréscimo da adsorção do composto quando o pH varia de 9 a 13. A adsorção também variou com a dosagem de adsorvente, dosagem de adsorvato e tamanho de partícula do carvão.

Liu et al. (2009) testaram a adsorção de BPA em carvão ativado, em dois tipos de carvão comercial, W20 e F20, com área superficial de 1777 e 996 m².g⁻¹, respectivamente. Estes foram submetidos a tratamento de oxidação com ácido nítrico e tratamento térmico. A concentração inicial de BPA testada foi de 60 mgL⁻¹. Foram utilizados 10 mg de carvão para 100 mL de solução. O tratamento de oxidação reduziu a área superficial do carvão, enquanto que, após o tratamento térmico não houve modificações na área.

3.6 ADSORÇÃO

A adsorção tornou-se uma operação de uso crescente pela indústria por ser considerada um processo adequado para separação e purificação de misturas químicas. Considera-se um meio de separação alternativo para situações onde efluentes apresentam substâncias poluentes.

A adsorção em sólidos sorventes apresenta grande importância na proteção do meio ambiente uma vez que este processo permite remover de forma efetiva poluentes de correntes gasosas e de soluções líquidas. Além disso, podem ser atingidos altos graus de purificação. Por este motivo, a sorção é uma técnica utilizada no final da sequência de processos para tratamento de águas e efluentes. A utilização da técnica de sorção para controle da poluição envolve sorção tanto de compostos inorgânicos quanto orgânicos.

Como exemplo de espécies inorgânicas existem os metais pesados, nitrato, fosfato, sulfato, flúor e cloro. De compostos orgânicos existem os compostos orgânicos voláteis, pesticidas, fenóis e outros compostos orgânicos emergentes, por exemplo o BPA. A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos.

Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável

será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ocorrer por duas diferentes formas de interação, física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção, que se diferem pela natureza das forças envolvidas no processo. A adsorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas, que são as forças de Van der Waals. Já a quimissorção envolve a formação de uma ligação química entre as moléculas do adsorvato e as moléculas da superfície do adsorvente, resultando na formação de novas ligações químicas, de maior força quando comparada a fisissorção (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO et al, 2014).

Embora a adsorção física e a adsorção química apresentem conceitos com características distintas como apresentado na Tabela 3. Estes processos não são completamente independentes, uma vez que não há distinção entre uma espécie ser física ou quimicamente adsorvida, podendo ser que ambos os processos ocorram simultaneamente (ADAMSON; GAST, 1997).

Tabela 3 - Características gerais dos processos de adsorção física e adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção, 2 a 3 vezes menor que o calor latente de vaporização	Alto calor de adsorção, 2 a 3 vezes maior que o calor latente de vaporização
Não específica	Altamente específica
Fase adsorvida formando mono ou multicamadas	Fase adsorvida formando monocamada
Sem dissociação de espécies adsorvidas	Pode haver dissociação das espécies adsorvidas
Significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser rápida ou lenta e é irreversível
Sem transferência de elétrons embora possa ocorrer polarização do adsorvato	Com transferência de elétrons, levando a formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente

Fonte: Ruthven, 1984.

No processo de sorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. No interior do sólido as moléculas (ou átomos) são completamente cercadas por moléculas similares, estando sujeitas a forças balanceadas e, como as moléculas da superfície estão sujeitas a forças não-balanceadas, ou forças residuais, elas podem atrair as moléculas do soluto na fase em contato, sendo este fenômeno chamado de sorção física. Nesse caso, a molécula adsorvida não é fixa em um sítio específico da superfície e pode mover-se

livremente na mesma uma vez que a adsorção física é resultante da aplicação de forças de London e van Der Waals (forças de dispersão ou dipolo-dipolo, por exemplo), caracteriza-se por uma baixa energia de adsorção. Na adsorção física as interações são de longo alcance (alguns nm), mas fracas, sendo a energia liberada quando uma molécula é sorvida fisicamente da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS, 2008).

No que se refere à adsorção química, esta envolve altas energias de adsorção logo, o adsorbato forma fortes ligações nos centros ativos do adsorvente. Essa ligação entre o sorvato e o sorvente acontece nos sítios ativos do sólido sorvente. A energia livre total de sorção é resultante do somatório independente das interações eletrostáticas, químicas (por exemplo, complexação e quelação), pontes de hidrogênio, forças de dispersão e van DerWaals e forças hidrofóbicas.

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.

É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004). Outro fator determinante é a natureza físico-química do adsorvente, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005).

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo Khattri e Singh (2009), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO et al., 2005).

O ponto de carga zero é o valor de pH no qual a carga superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero, sendo determinado por um valor particular de atividade de íons determinantes de potencial na fase sólida (RAIJ & PEECH, 1972). O ponto isoelétrico de carga é o valor de pH no qual o somatório dos produtos de valência dos cátions por suas respectivas atividades na solução do solo é igual ao somatório dos produtos das valências dos ânions pelas respectivas atividades. Este corresponde à condição de solubilidade mínima de um sólido em equilíbrio com a solução (PARKS & BRUYN, 1962). Dessa forma, para um sistema mineral-solução aquosa o ponto isoelétrico de carga pode ser definido como o pH da solução no qual o potencial zeta é nulo (HENDERSHOT & LAVKULICH, 1978).

3.6.1 Tempo de Contato

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (NASCIMENTO, et al. 2014).

3.6.2 Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio que há entre a concentração de adsorvato na fase fluida e nas partículas do adsorvente a uma determinada temperatura (MAcCABE; SMITH; HARRIOTT, 2001). A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (Co) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, é obtida a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (Ce, em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q), em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente).

Para obter os valores de Ce, após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato (Ce). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado), tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados. Salienta-se que as unidades para cada variável (q, Co, Ce e m) ficam a critério do pesquisador, tomando somente o cuidado para a padronização das mesmas (NASCIMENTO, 2014). Já para obter valores de q, é necessário fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos, conforme a Equação 1. (NASCIMENTO, 2014):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q: capacidade de adsorção;

Co: concentração inicial do adsorvato;

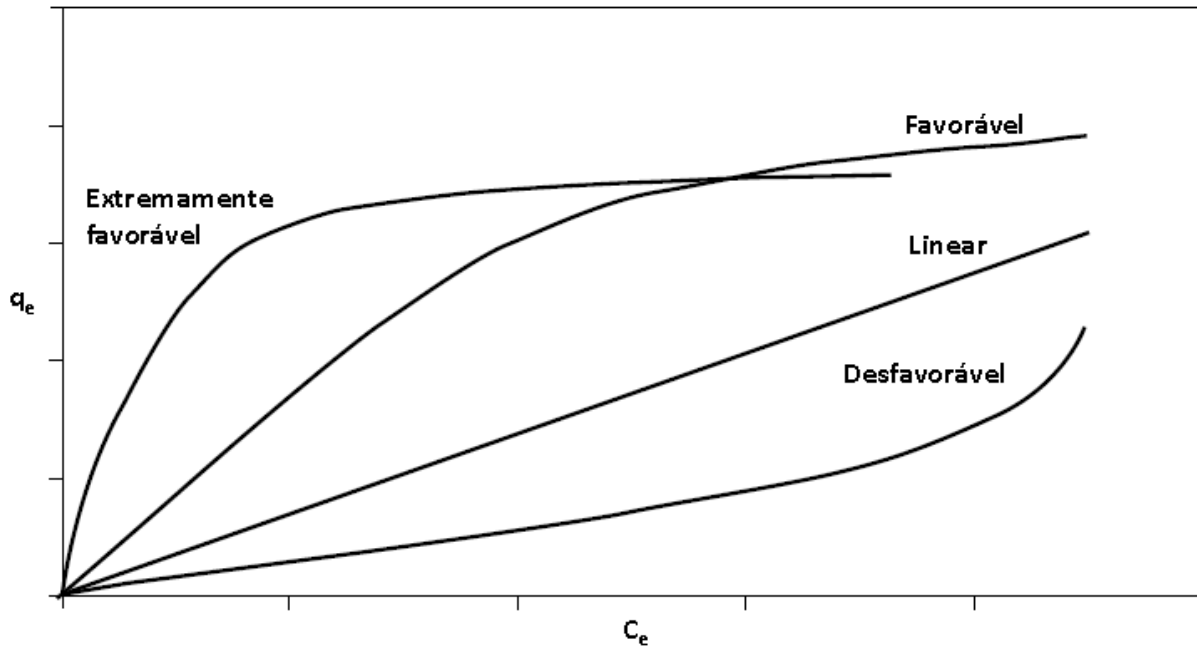
Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio;

V: volume da solução;

m: massa do adsorvente.

Resumindo, 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 assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 7 (NASCIMENTO, 2014).

Figura 7 - Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Moreira, 2008.

Ao analisar as diversas formas de isotermas, é possível obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear indica que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Já a isoterma favorável informa que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. A isoterma irreversível e a desfavorável revelam que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Neste caso, a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Dentre essas, é mencionado as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich

(ALI; HULYA, 2010; MCKAY, 1996; OLIVEIRA, 2011; SOUSA NETO et. al, 2011). Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO, 2014).

Neste estudo foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, que são os modelos mais utilizados para descrever as isotermas de adsorção. As isotermas de Langmuir são os modelos mais utilizados em adsorção pela sua simplicidade e grande aplicabilidade. O modelo assume que as superfícies são homogêneas e que a adsorção ocorre em uma monocamada, representando uma adsorção química (LANGMUIR, 1916). A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material sorvido e a concentração do material na solução (RIBAS, 2014).

3.6.2.1 *Modelo de Langmuir*

Em 1918, Irving Langmuir propôs uma isoterma de gases adsorvidos em sólidos, que levou o seu nome. A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA E PALANIVELU, 2006). A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação 2, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

qmax: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

KL: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.6.2.2 *Modelo de Freundlich*

A equação de Freundlich foi obtida empiricamente e admite adsorção em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

A equação 3 pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a equação 4:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Em que:

qe: quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

Ce: concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

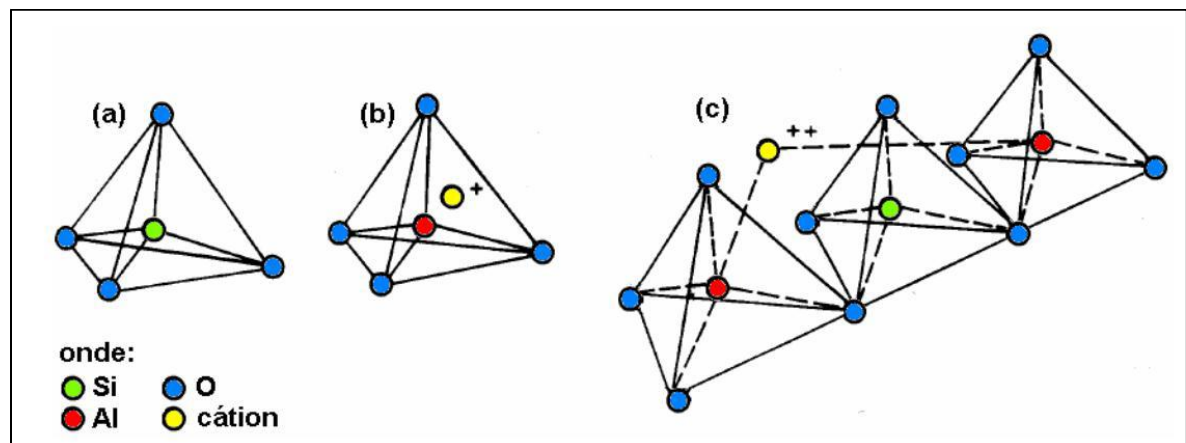
KF: constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

3.7 ZEÓLITAS

As zeólitas foram descobertas em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt. Ele denominou o nome a esse grupo de minerais pelas palavras gregas “zéo” que significa ferver e “*lithos*” que significa pedra, ou seja, pedra que ferve (LUZ, 1995).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formando redes cristalinas tridimensionais, constituídas, em geral, por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados uns aos outros por oxigênios compartilhados. Apresentam carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura cristalina, a qual é balanceada por cargas positivas de cátions permutáveis, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . A Figura 8 ilustra as unidades estruturais básicas de uma zeólita. Assim, para cada átomo de Al existe um cátion para compensar a carga negativa e, estando fora da rede cristalina, é facilmente trocado por outros cátions em solução (WANG et al.,2008).

Figura 8 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro



Fonte: Adaptada de Luz, 1995.

Na estrutura da zeólita encontram-se íons de compensação, moléculas de água, e adsorvatos que estão alojados nos canais e cavidades de dimensões moleculares com liberdade de movimento. Isso permite a troca iônica e uma hidratação reversível, fazendo com que esse material possua uma superfície interna extremamente grande em relação à superfície externa (BRUNO, 2008; IZIDORO, 2008).

Segundo a classificação de materiais pelo tamanho de poro da IUPAC (International

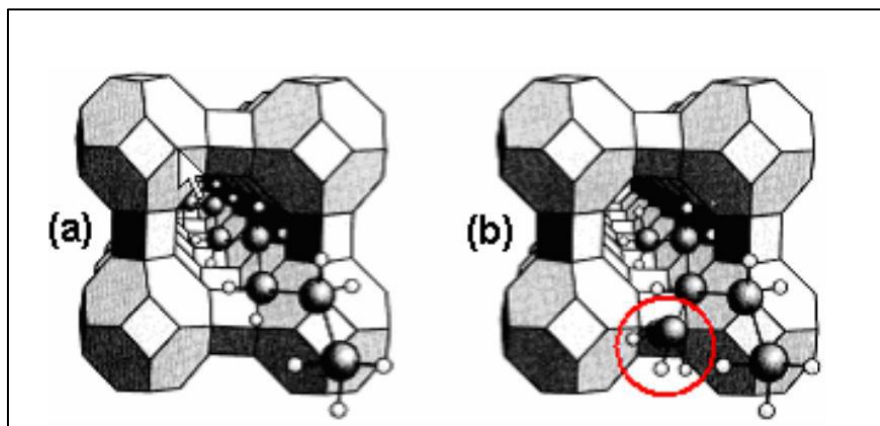
Union of Pure and Applied Chemistry), zeólitas são materiais microporosos; seus microporos variam de pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$) a supergrandes ($8 - 20 \text{ \AA}$). O tamanho do poro depende do número de ligações T-O-T (T geralmente representando Si e Al) que formam o poro, ou simplificando, depende do número de oxigênios que formam as aberturas ou anéis dos poros (Schuchardt e Luna, 2001).

As principais propriedades das zeólitas são: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de espaços vazios quando desidratadas; estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; condutividade elétrica; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

A capacidade de troca de cátions da zeólita está relacionada com a relação Si/Al, pois para cada Si que foi substituído por um Al, é gerada uma carga negativa, que é compensada por um cátion (BRUNO, 2008). A boa capacidade de troca iônica é resultado do desequilíbrio das cargas elétricas que atraem o cátion mais próximo, mantendo a neutralidade. A propriedade catalítica está relacionada com a interação dos poros, superfícies ativas da estrutura e o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca de cátions (KLEINUBING, 2006).

As zeólitas são sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro de seus canais. Na Figura 9 é apresentado o mecanismo de separação, em (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita e em (b) o volume excessivo da molécula impede a penetração nos poros.

Figura 9 - Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros



Fonte: Adaptado de Schuchardt e Luna, 2001.

Segundo Luz (1995) zeólitas podem ser encontradas tanto na forma natural quanto na forma sintética. As naturais se originam a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, existentes em rochas sedimentares, por meio de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial do vapor de água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita. Depósitos desse mineral ocorrem em abundância no mundo, atribuindo vantagens econômicas a sua utilização (FÉRIS, 2001).

No Brasil, a ocorrência de zeólitas em rochas sedimentares localiza-se na Formação Corda na Bacia do Parnaíba (MA/TO). Rezende & Angélica (1997) destacam a ocorrência de analcima na Formação de Adamantina na Bacia do Paraná (SP) e heulandita na Formação Botucatu na Bacia do Paraná (MS), além de outras nas formações Uberaba, Macau, Potiguar. Destacam-se, ainda, as zeólitas associadas a basaltos (MURATA et al., 1987) e dacitos amigdaloides (JANASI et al., 2007) na Formação Serra Geral na Bacia do Paraná.

A formação de zeólitas no Rio Grande do Sul deve-se aos fenômenos geológicos que ocorreram nos derrames de lavras vulcânicas sobre os sedimentos arenosos preexistentes. As paragêneses mais encontradas nesta região são: escolecita, laumontita e heulandita, juntamente com as demais fases de alumínio silicatos, dos diferentes padrões de derrames. Na região metropolitana de Porto Alegre é mencionado escolecita, heulandita, estilbita e chabazita, além de calcedônia e celadonita em duas saibreiras (DRESCH, 2010). A ocorrência de zeólitas nas rochas vulcânicas do RS é distribuída em quatro Blocos: Bloco Litoral Norte, que conta com a exposição de cortes extensos em lavras para saibro e brita entre Santo Antônio da Patrulha e Maquiné, Rodovia BR 290, BR 101, RS 30 e Rodovia do Sol. A paragênese mais comum observada no bloco constitui-se em laumontita, escolecita e heulandita, com minerais da família da sílica e calcita muito subordinados; Bloco Região Metropolitana de Porto Alegre, o bloco é definido pelos contatos dos lobos do Fácies Gramado com os arenitos Botucatu na região de Novo Hamburgo, Morro Reuter, Picada Café e na parte N do município de Taquara, entre outros locais. As paragêneses constatadas incluem escolecita, laumontita e heulandita, bem como minerais da família da sílica e argilominerais.; Bloco Central, é definido na porção central do estado com perfil entre as rochas do Grupo Rosário do Sul e derrames ácidos do Fácies Caxias. A paragênese inclui estilbita, heulandita, escolecita, calcita e mordenita, além de argilominerais e calcedônia em pequena proporção; Bloco Fronteira Oeste, é o bloco da Formação Serra Geral Fácies

Alegrete e destacam-se as brechas de topo dos derrames ‘a’ a Catalán (heulandita, calcita, hialita e argilominerais, com estilbita e estelerita subordinadas) e Cordilleira, do tipo pahoehe (heulandita, escolecita e calcita) (BERGMANN et al., 2013).

Atualmente, as zeólitas vêm recebendo atenção em estudos que visam sua aplicação na remoção de contaminantes em efluentes industriais bem como no tratamento de água (SCHICK et al., 2011; CHAO et al., 2012; XIE et al., 2013; WAN NGAH et al. 2013). Shinzato (2007) verificou que as zeólitas naturais apresentam eficiência em técnicas que envolvem tratamentos de efluentes industriais, além do baixo custo e da grande economia de energia, em comparação as técnicas usuais (precipitação química, resinas trocadoras, osmose reversa etc.).

A eficiência de remoção depende fatores de alguns como a concentração inicial do efluente e da relação massa da zeólita por volume da solução. Quanto maior for esta razão, maior será a porcentagem de remoção (SARDÁ, 2006). Outro fator determinante é o tamanho dos poros, pois a estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros (SILVA et al., 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo objetivou estudar a rocha vulcânica amigdalóide (saibro) contendo minerais adsorventes (zeólita) quanto a sua caracterização mineralógica, química e física e avaliação da adsorção de BPA em solução aquosa.

A amostra foi preparada, caracterizada e analisada em diversos laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Os ensaios de tempo de contato e isotermas de adsorção foram realizados no LAPROM. As análises em UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Catálise Molecular da UFRGS.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Balança analítica com exatidão mínima de $\pm 0,0001\text{g}$;
- Pipetas volumétricas (1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 50 e 100 mL);
- Proveta graduada (50, 100 e 500 mL);
- Balões volumétricos (50, 100, 200, 1000 e 2000 mL);
- Béqueres (50 e 100 mL);
- Vidros de relógio;
- Estufa com controle de temperatura para 102 °C;
- Moinho de bolas;
- Peneiras granulométricas;
- Padrão Bisfenol-A 99% de pureza (Sigma-Aldrich)
- Etanol P.A. (Neon)
- Espectrofotômetro de absorção UV-Vis de feixe duplo (Shimadzu modelo ClassLG10);
- Cubetas de quartzo com 10 mm (1 cm) de caminho óptico;
- Funil de Büchner;
- Papéis filtro;
- Agitador de Wagner;
- Frascos de borossilicato de 250 mL com tampa esmerilhada;
- Frascos âmbar de 15 mL.

4.2 OBTENÇÃO E PREPARO DO ADSORVENTE

As amostras de saibro contendo zeólita utilizada neste estudo são oriundas de um Saibreira localizada no município de Santo Antônio da Patrulha/RS (Figura 10). O material foi coletado pelo Prof. Dr. Rubens Kautzmann (Universidade La Salle) de diferentes níveis da Saibreira, onde obtivemos 500 g de cada um dos quatro (4) níveis da saibreira, totalizando cerca de 2 kg de amostra de rejeito de pedreira contendo zeólita.

Figura 10. Localização da pedreira onde foi retirado o material adsorvente - Santo Antônio da Patrulha/RS.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Figura 11 – Local da retirada da amostra estudada



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Figura 12 - Detalhe do local da retirada das amostras



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Posteriormente, as amostras foram unificadas, e assim, formaram uma amostra composta, a qual foi seca em estufa a 40° por 24 horas. Devido a granulometria do material, o mesmo, foi moído em um moinho de bolas cerâmico durante 1 hora, sendo retirado o

material fino do moinho de 10 em 10 minutos, evitando grande quantidade de material fino. Em seguida, o material foi peneirado onde se obteve as seguintes faixas granulométricas com suas respectivas pesagens e porcentagens:

Tabela 4 - Granulometria da amostra composta de saibro contendo zeólita.

Peneira (Mesh)	Abertura D# (mm)	Massa Retida (g)	Fração Retida	Porcentagem retida (%)	Fração Passante	Porcentagem Passante (%)
65	0,210	1500	0,7349	73,49	0,2651	26,50661
100	0,149	124	0,0607	6,07	0,2043	20,43116
Fundo	-	417	0,2043	20,43	0,0000	0

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A amostra de saibro contendo zeólita in natura utilizado como adsorvente foi caracterizada por uma série de técnicas. As técnicas utilizadas são distribuição granulométrica, difratometria de raio X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de energia dispersiva (MEV-EDS), determinação da superfície específica (BET) e determinação do tamanho dos poros (BJH).

4.3.1 Distribuição Granulométrica

A compreensão do fenômeno de adsorção requer conhecimento prévio das características e das propriedades físico-químicas do material adsorvente. As características do sorvente que influenciam no processo de sorção são: área superficial, estrutura dos poros, tamanho das partículas e distribuição granulométrica. É essencial, a análise granulométrica dos sólidos utilizados como sorventes, bem como a determinação da melhor faixa granulométrica a ser aplicada considerando fatores técnicos e econômicos (FÉRIS, 2008). A análise da distribuição granulométrica do saibro contendo zeólita foi realizada utilizando a faixa granulométrica fundo (menor que 0,149 mm), tendo em vista que, após a análise de DRX as amostras de fundo (menor que 0,149 mm) e 100 # (maior que 0,149 mm) apresentavam grande semelhança quanto a quantidade de zeólita na sua composição. A determinação da distribuição granulométrica presentes no adsorvente foi feita em CILAS 1180 Líquido. As análises foram realizadas na faixa de 0.04 μ m - 2500.00 μ m / 100.

4.3.2 Difractometria de Raio X (DRX)

Os materiais adsorventes podem estar na forma amorfa ou na forma cristalina, em que o termo cristalino se aplica a materiais que apresentam repetição regular no espaço tridimensional constituído de moléculas ou grupo de moléculas com ordenamento na sua estrutura (NASCIMENTO et al., 2014).

A técnica de difração de Raios-X é uma técnica de caracterização de materiais que se utiliza de fenômenos de difração em materiais cristalinos, fornece a estrutura de um material suficientemente cristalino, análise qualitativa e quantitativa e tamanho de partícula (NASCIMENTO et al., 2014). A técnica utilizada para determinação das fases cristalinas presente no adsorvente foi a difração de raios X. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 2.3 a 80° 2 θ . A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro de raios X marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ - θ) equipado com tubo de ânodo fixo de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 10 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário. As amostras em pó foram analisadas no intervalo angular de 2.3 a 80° 2 θ em passo de 0.05°/1s utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0.2 mm no detector.

4.3.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A análise química do total dos minerais pode ser feita pela fluorescência de raios X (FRX). Esta é uma técnica analítica multielementar para determinação qualitativa e quantitativa da composição química de diversos materiais (DUTRA e GOMES, 1984; SILVA, 2013). A técnica se baseia na emissão de radiação secundária dos átomos que compõem o material quando este é submetido à radiação de raio X. Esta técnica é empregada na determinação dos elementos predominantes em amostras minerais (rocha), auxiliando na sua classificação petrológica (BECKHOFF, et al., 2006; PICCOLI et al, 2006; FONSECA FILHO e LOPES, 2013; ZEN 2016). Os resultados listados nas tabelas foram obtidos a partir de análise quantitativa com curva de calibração a partir de padrões de rocha tabelados da Geostandards. Para os elementos maiores o preparo da amostra foi realizado através da técnica em amostra fundida; já os elementos menores, o preparo da amostra se deu pelo método da pastilha prensada. A presença de voláteis foi avaliada através de técnicas gravimétricas e está representada por LOI (Perda por ignição). O espectrômetro de

fluorescência de raios-X (XRF) em funcionamento no laboratório é um WDS e está equipado com tubo de raios-X de Rh, o seu modelo é RIX 2000 da marca Rigaku.

4.3.4 Determinação da Área Superficial

A análise para determinação da área superficial, volume e tamanho de poros de um material adsorvente foi desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller em 1938 e é conhecida como método BET (SCHWANKE, et al., 2010). Para caracterização da área superficial do adsorvente na granulometria menor que 0,149 mm, foi determinada utilizando 0,1g de cada amostra do adsorvente por adsorção/dessorção física de N₂ a 77 K.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, mostrando a topografia, morfologia e variações de composição da superfície de uma amostra (NASCIMENTO, et al., 2014). A avaliação e caracterização da estrutura morfológica da superfície do adsorvente foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um sistema de energia dispersiva (EDS). Foram obtidas imagens com amplitude de 100 vezes e 1000 vezes, e posteriormente geração dos espectros de EDS para informações da composição química.

4.4 SOLUÇÕES DE BPA

Foram preparadas soluções estoque pesando 50 mg de bisfenol-A 99% (Sigma-Aldrich) e dissolvendo em 100mL de etanol. As soluções S1, S2 e S3 foram diluídas em água deionizada até o volume de 1000 mL em um balão volumétrico e homogeneizadas.

Ressalta-se que a concentração utilizada no experimento foi determinada com base na detecção mínima do equipamento UV-Vis.

4.4.1 Obtenção da Curva Analítica

Alíquotas de 2 mL da solução estoque S4 (solução estoque S1+ S2 + S3 = S4). foram transferidas para um balão volumétrico de 10 mL, levadas até a marca com água deionizada. Soluções de trabalho são preparadas por diluição de volumes apresentados na Tabela 5, em Cubetas de quartzo com 10 mm (1 cm), levados com água destilada. A solução S4 é uma solução composta de 33,33% da solução estoque S1, 33,33% da S2 e 33,33% da solução S3 a S4 foi utilizada para preparação de todos os pontos.

Tabela 5 - Preparação das soluções de trabalho (T): solução de estoque (SE) volume da solução de estoque (VE) e concentração da solução de trabalho (CT)

T	SE	V_E (mL)	C_T (mg L⁻¹)
T1	S4	0,04	1,00
T2	S4	0,10	2,05
T3	S4	0,20	5,00
T4	S4	0,40	10,00
T5	S4	0,60	15,00
T6	S4	1,60	40,00
T7	S4	2,00	50,00

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Na construção da curva analítica, soluções de referência foram elaboradas utilizando água destilada e 10% de Etanol (Solução Estoque Branco SEB). A Tabela 6 apresenta os volumes utilizados:

Tabela 6 - Preparação das soluções de referência (R): solução de estoque branco (SEB) volume da solução de estoque (VE) e concentração da solução de trabalho (CT).

R	SEB	V_E (mL)	C_T (mg L⁻¹)
R1	SEB	0,004	1,00
R2	SEB	0,010	2,05
R3	SEB	0,020	5,00
R4	SEB	0,040	10,00
R5	SEB	0,060	15,00
R6	SEB	0,160	40,00
R7	SEB	0,200	50,00

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em escala de bancada, utilizando o agitador Wagner, o qual possui entrada para oito frascos de vidro Schott de 250 mL com tampa esmerilhada. Em todos os testes foram realizados brancos contendo etanol, além disso a solução de Bisfenol-A só entrou em contato como adsorvente, segundos antes do início da agitação à temperatura ambiente (25° C).

Ao final ensaios de adsorção o adsorvente é separado do líquido a partir da filtragem, utilizando, funis, papéis filtros e erlenmeyers. Após a filtragem, o líquido contendo o restante de BPA e o branco são separados em alíquotas de aproximadamente 10 mL para posterior análise de UV-Vis. Os experimentos foram feitos em duplicata.

4.5.1 Avaliação da massa de adsorvente em diferentes pH

Diferentes massas de adsorventes (0,3; 0,6; 0,9; 1,2; e 1,5 g) em diferentes pHs (pH 4; pH 7 e pH 10) foram adicionadas a frascos de vidro Schott e, posteriormente, acrescentado 100 mL da solução de BPA (50 mg L⁻¹), e 100 mL de água deionizada com 10% de Etanol para branco. Os frascos foram levados ao agitador de Wagner no nível quatro de velocidade de agitação do equipamento por 60 minutos para a determinação dos parâmetros ótimos de massa de adsorvente e pH. Após os ensaios, as amostras foram filtradas e levadas para análise. Os experimentos foram realizados segundo planejamento Doehlert (NASCIMENTO, et al., 2014) a duas variáveis, a saber as condições ótimas para experimento de adsorção, com as combinações apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Experimentos de adsorção: massa (m) e pH do adsorvente.

Ponto	m(g)	pH
1	0,3	7
2	0,9	7
3	1,5	7
4	0,6	4
5	1,2	4
6	0,6	10
7	1,2	10

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

4.5.2 Tempo de Contato

Com os melhores parâmetros obtidos nos ensaios de Avaliação da massa de adsorvente em diferentes pH, foi estudado o tempo de contato de adsorção para a remoção de BPA. O intuito desta etapa é definir o melhor tempo de adsorção para obtenção de bons resultados sem excedente de tempo, ou de agitação, durante o processo ou ainda uso desnecessário de energia para agitação durante o processo de adsorção.

Nos ensaios de tempo de contato, foram utilizados 100 mL da solução estoque de BPA de 50 mg L^{-1} e transferidos para frascos Schott. Em outro frasco Schott foi utilizado para o branco, utilizando 100 mL de água deionizada com 10% de Etanol. Os tempos pré-determinados para os ensaios adsorção foram de 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 100, 120 e 150 minutos.

Ao final ensaios o adsorvente é separado do líquido a partir da filtração, utilizando, funis, papéis filtros e erlenmeyers. Após a filtração, o líquido contendo o restante de BPA e o branco são separados em alíquotas de aproximadamente 10 mL para posterior análise de UV-Vis. Os experimentos foram feitos em duplicata.

4.5.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas com o intuito de determinar a capacidade máxima adsorptiva do adsorvente utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich. Os experimentos foram realizados através da variação da concentração inicial de BPA (65; 75; 85; 95 e 100 mg L^{-1}). A concentração de adsorvente utilizada foi 3 g L^{-1} em cada experimento com tempo de contato de 30 minutos. Foram também realizadas amostras em branco para posterior análise. Após os ensaios, as amostras foram filtradas e levadas para análise.

4.5.4 Medidas de Absorbância

A concentração de bisfenol-A na solução aquosa (solução 1) após a adsorção é determinada por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível por padronização externa e calibração por curva analítica. Soluções de referência são produzidas em experimentos idênticos aos de adsorção em água pura e 10% de Etanol, na ausência de bisfenol-A (solução 2). Leituras da absorbância da solução 1 são realizadas em 276 nm em cubetas de quartzo de 1 cm usando a solução 2 como referência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão dos resultados abordará a caracterização da amostra de saibro contendo zeólita. Na sequência, serão discutidos os resultados dos experimentos de avaliação da massa de adsorvente em diferentes pH, determinação de tempo de contato, e ainda a avaliação do modelo de isotermas (Freundlich e Langmuir) que melhor se adequa ao processo de adsorção.

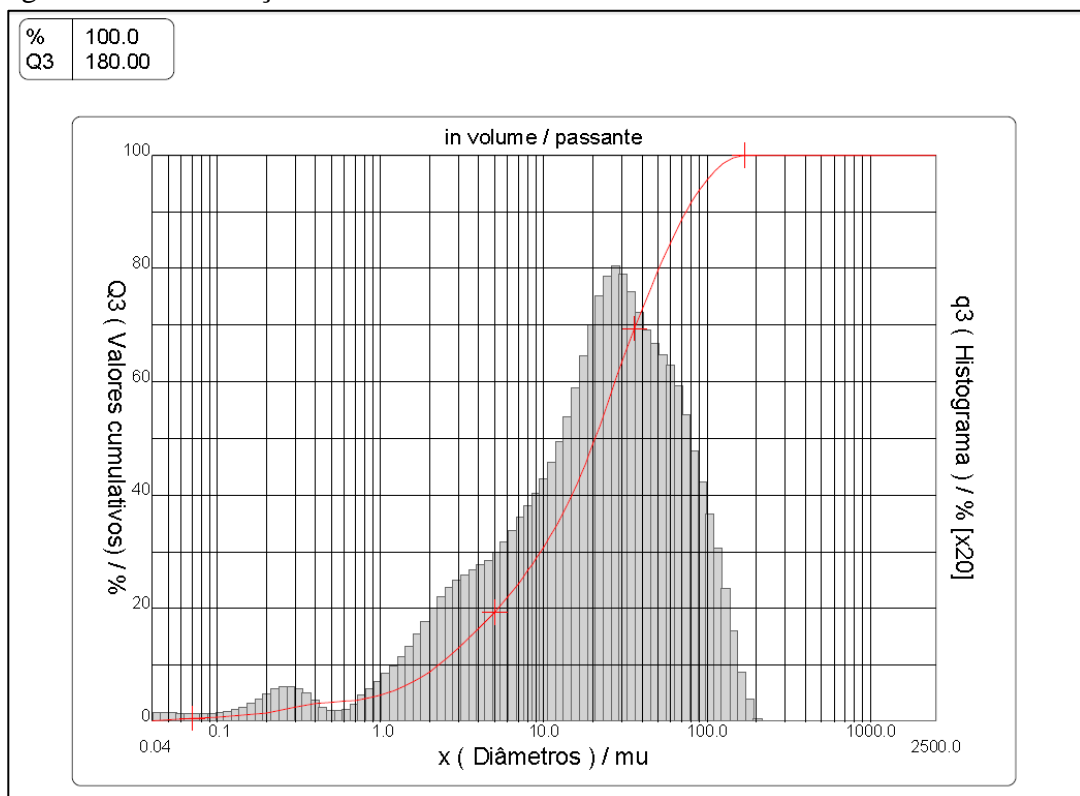
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.1 Distribuição Granulométrica

A Figura 13 e a Tabela 8 apresentam a distribuição granulométrica que foi realizada com a amostra de granulometria menor que 0,149 mm do adsorvente.

Pela distribuição de tamanho das partículas, observa-se que a amostra de saibro contendo zeólita não possui tamanhos de partículas uniformes, apresentando um intervalo de tamanho de partícula compreendido entre aproximadamente 0,07 e 200 μm .

Figura 13 - Distribuição Granulométrica.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

O resultado granulométrico indicou que o diâmetro médio das partículas do saibro contendo zeólita de 30,39 μm . O histograma com os diâmetros médios de cada faixa do histograma (10%, 50% e 90%) são expostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Faixas granulométricas do adsorvente

Diâmetro	(μm)
D 10 %	2,26
D 50 %	20,65
D 90 %	74,29
D Médio	30,39

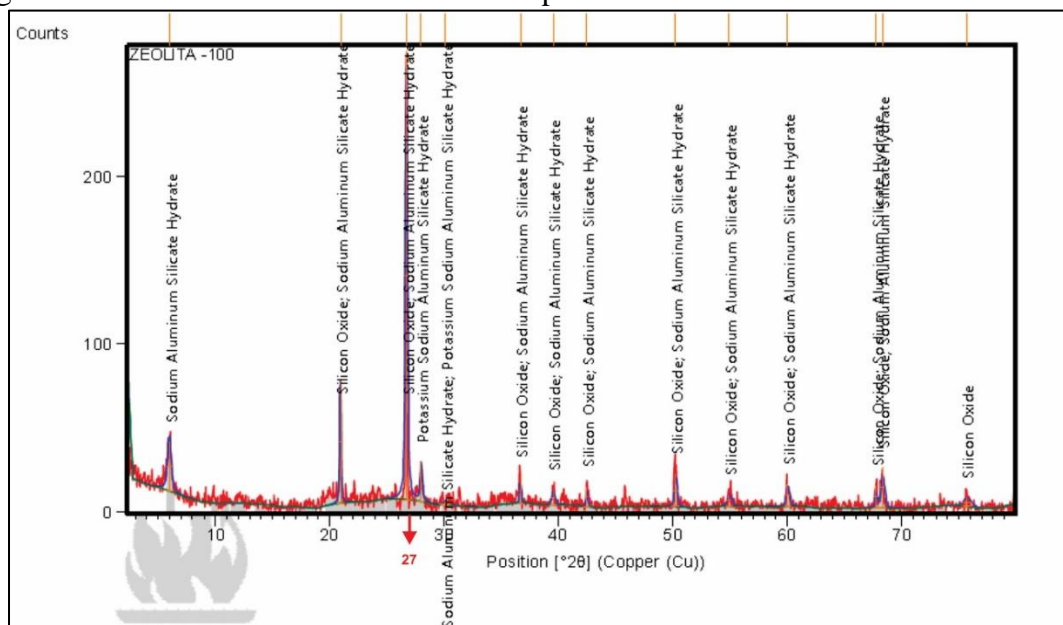
Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

O diâmetro médio das partículas analisadas é de aproximadamente 0,03039 mm. O resultado condiz com a literatura consultada, a qual indica experimentos com zeólitas naturais que utilizaram faixas granulométricas entre 0,037, 0,038, 0,042 e 0,149 mm (CERUTTI 2007; TEODORO, 2004). Sprynskyy et al. (2006) afirmaram que, em algumas zeólitas a menor granulometria favorece a capacidade de adsorção.

5.1.2 Difratometria de Raio X (DRX)

O difratograma referente ao saibro contendo zeólita com granulometria menor que 0,149 mm utilizada como adsorvente pode ser vista na Figura 14.

Figura 14 - Análise de DRX da amostra composta de saibro contendo zeólita.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

É retratado na Figura 14 os resultados da difratometria de raio-X para amostra de saibro contendo zeólita a qual apresenta pequena quantidade de fase amorfa, com a presença de picos alargados de óxido de silício, hidrato de silicato de alumínio e sódio. Segundo laudo de DRX fase maioritária da amostra é o quartzo. Além disso sugere-se que há possíveis indícios das zeólitas. O pico com máxima difração foi em torno de 27°.

Segundo Bergmann et al. (2014), as rochas básicas que predominam amplamente ao longo da extensão em área do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná (ampla distribuição pelos estados das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil) apresentam teores de sílica médios entre 50 e 53%. Mais especificamente na região em que amostra foi coletada, Bloco Litoral Norte do RS, a paragênese mais comum observada constitui-se em laumontita, escolécita e heulandita, com minerais da família da sílica e calcita muito subordinados (BERGMANN et al., 2013).

O resultado obtido na difratograma de Raio-X é similar ao resultado obtido por Titon (2019), onde o pico mais representativo estava na altura do ângulo 30° para zeólita heulandita. O grupo da heulandita é composto por três variedades de zeólitas distintas - heulandita, estilbita e clinoptilolita - e são muito comuns como preenchimento de cavidades em derrames basálticos

5.1.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 9 apresenta os resultados da composição química da amostra de saibro contendo zeólita avaliada pela técnica de Fluorescência de Raio X (FRX). Observa-se que a amostra é formada basicamente por Dióxido de silício (68,78%), Óxido de alumínio (11,35%), Óxido de Ferro (7,15%) e apresenta também 6,07% de perda ao Fogo a 1000 °C (LOI). A relação Si/Al deste estudo foi de 6,05.

Tabela 9 - Resultado de FRX em % em peso.

Elemento (S ¹)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₆	LOI	Total
Saibro contendo Zeólita	68,78	11,35	1,17	7,15	0,09	2,30	1,24	0,51	1,25	0,08	6,07	100,0

S¹ Desvio Padrão da metodologia para o padrão de Granito AC-E tabelado pelo Geostandards
Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Tendo em vista que a amostra de saibro contendo zeólita é formada basicamente por Dióxido de silício (68,78%), este resultado condiz com a característica do bloco Litoral Norte do RS, estudada por Bergmann et al. (2013), a qual constitui-se em laumontita, escolecita e heulandita, com minerais da família da sílica e calcita muito subordinados.

Considerando a relação Si/Al deste estudo de 6,05, este valor está de acordo com o resultado da amostra de zeólita clinoptilolita estudada por Silva (2016), onde, apresentou relação Si/Al de 5,6. A Clinoptilolita é um mineral do grupo da Heulandita, grupo este composto pelos minerais Clinoptilolita e Heulandita, ambas estruturalmente iguais, apenas se diferenciam na quantidade de alumínio na estrutura cristalina, com razão Si/Al < 4 para Heulandita e Si/Al \geq 4 para Clinoptilolita. Essa diferença entre elas, está na quantidade de alumínio na rede, acarreta em distinta distribuição de cátions extra-estrutural e por consequência em suas propriedades físicas e químicas (SOUZA, 2018).

A seletividade das zeólitas naturais pode ser avaliada em função do teor de sílica e alumínio em sua estrutura. Zeólitas que apresentam elevados valores para a razão Si/Al, possuem grande quantidade de silício em sua estrutura e, por conseguinte, poucos átomos de alumínio. O espaçamento entre os átomos de alumínio, decorrente do reduzido número dos mesmos, promove a dispersão dos centros ácidos, aumentando a distância média entre os sítios adjacentes aniônicos (AlO₂) na estrutura zeolítica. Logo, zeólitas que apresentam tal dispersão em sua estrutura, acomodam com mais facilidade cátions monovalentes, aumentando a dificuldade de um cátion simples divalente em satisfazer os campos de dois sítios aniônicos adjacentes. O efeito inverso é verificado para as zeólitas que apresentam baixa razão Si/Al, onde a grande quantidade de alumínio na estrutura aproxima os centros ácidos e, como consequência, são encontradas cargas negativas muito próximas, que permitem a acomodação de cátions polivalentes e de cátions altamente polarizados (RUPP, 1996).

5.1.4 Determinação da Área Superficial

A Tabela 10 apresenta os resultados da área superficial e volume do poro obtida pelo método BET para a amostra composta de saibro contendo zeólita. A partir dos resultados apresentados, constata-se que a amostra possui uma área superficial de aproximadamente 24 m²g⁻¹ e volume do poro cerca de 0,050 cm³g⁻¹. Na literatura, encontra-se, para uma amostra de zeólita clinoptilolita um resultado semelhante, apresentando resultados de área superficial igual a 27 m²g⁻¹ e o volume do poro de 0,00 (SOUZA, 2018).

Tabela 10 - Resultados da área superficial

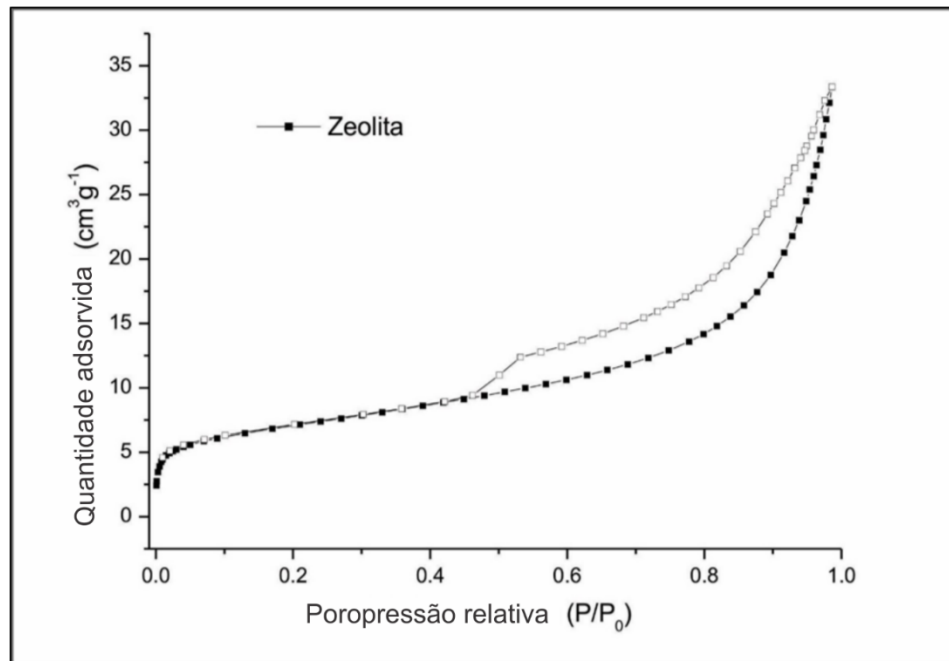
Amostra	Superfície da área - BET (m^2g^{-1})	Volume do Poro(cm^3g^{-1})
Saibro contendo zeólita	24 ± 2	$0,050 \pm 0,001$

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

A Figura 15 mostra, para a amostra estudada, uma isoterma do tipo IV pela classificação pela IUPAC, sendo estas formas de sólidos com poros razoavelmente grandes ou materiais mesoporosos (NASCIMENTO, 2014). Esta classificação de isoterma, também foi constatada por Lessa (2012) em uma amostra de zeólita natural.

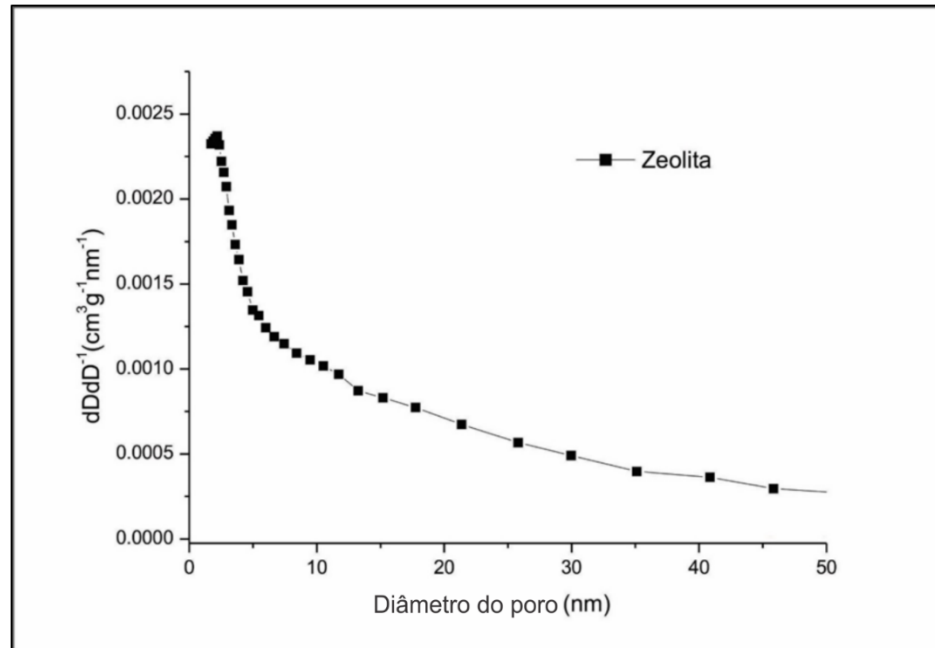
A tabela 10 mostra o diâmetro médio do poro da amostra, que está em torno de 2,5 nm. Pode-se verificar na Figura 16 que, ao aumentar diâmetro dos poros, o volume dos poros diminui. Mansouri et al. (2013) obtiveram um resultado de 2,3 nm de diâmetro do poro ao estudar zeólita clinoptilolita.

Figura 15 - Isotherma da amostra (Pressão de poro relativa).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Figura 16 - Diâmetro do poro da amostra em relação a distribuição do volume de poros.

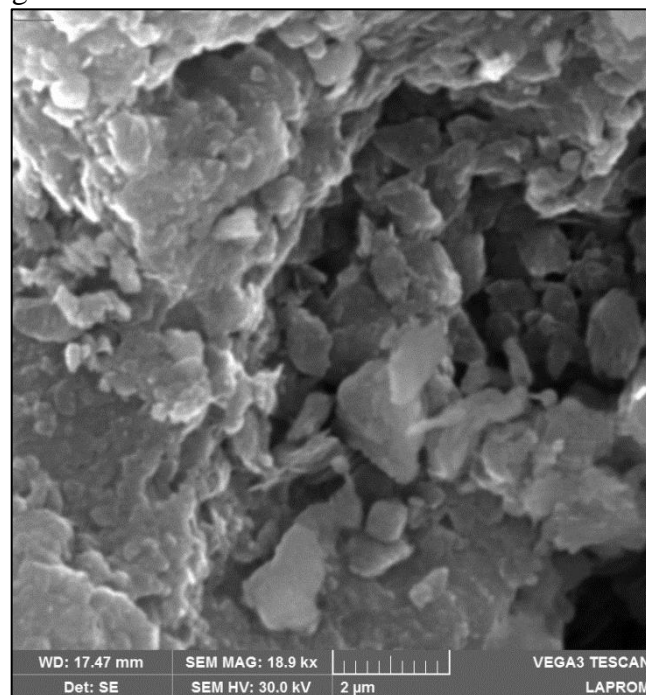


Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

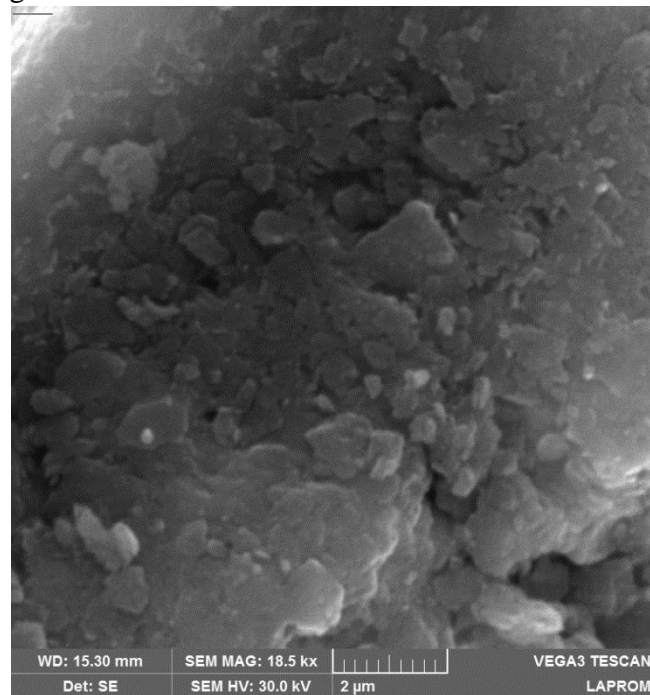
A caracterização morfológica do adsorvente foi observada por MEV-EDS, conforme a Figura 17 e 18.

Figura 17 - Imagem em MEV do adsorvente – Elétron 1.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Figura 18 - Imagem em MEV do adsorvente – Elétrons 3.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Os resultados da MEV permitiram a observação da morfologia da superfície do saibro contendo zeólita em ampliação no nível de 2 micrometros. As imagens demonstram que o material estudado apresenta textura lamelar e mostra placas separadas que podem ser agregados apresentados por grãos mais finos do mineral. Esta morfologia condiz com o estudado por Mansouri et al. (2013) em zeólitas clinoptilolitas.

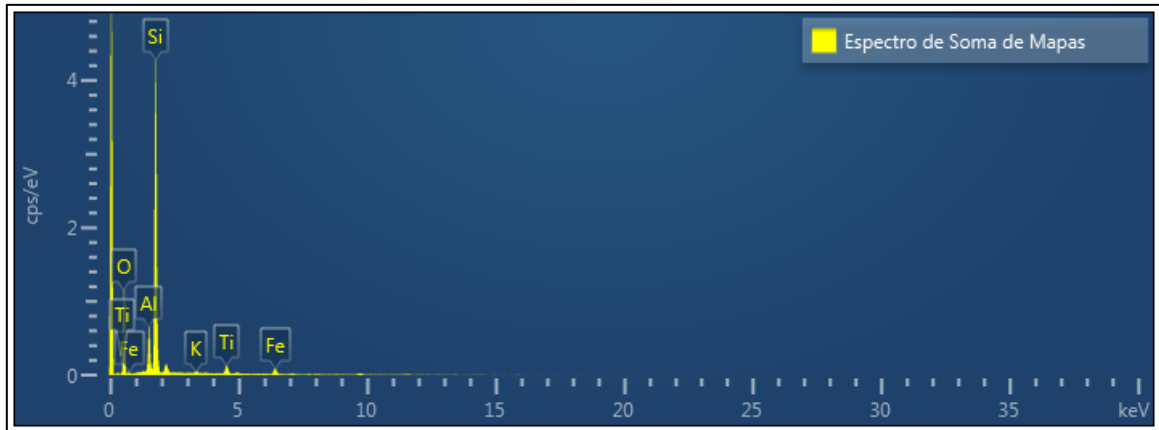
A identificação da composição química da amostra de saibro contendo zeólita foi obtida por EDS, conforme o Figura 19. A partir da análise de EDS foi possível verificar a maior presença dos elementos de oxigênio (55,23%), silício (33,79%) e alumínio (5,39%), conforme a Tabela 11. Na amostra estudada não há elemento ouro na sua composição. Este material foi utilizado para recobrimento das amostras afim de aterrjá-las, evitando acúmulo da carga elétrica do feixe primário.

Tabela 11 - Elementos identificados no adsorvente por EDS

Elemento	Tipo de Linha	Peso %	Peso Sigma %	% Atômico
O	Série K	55,23	0,64	70,01
Si	Série K	33,79	0,50	24,40
Al	Série K	5,39	0,19	4,05
Au	Série L	2,38	0,38	0,25
Fe	Série K	1,47	0,11	0,54
Ti	Série K	1,47	0,10	0,62
K	Série K	0,26	0,06	0,14
Total		100		100

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Figura 19 - Espectro em EDS do adsorvente.



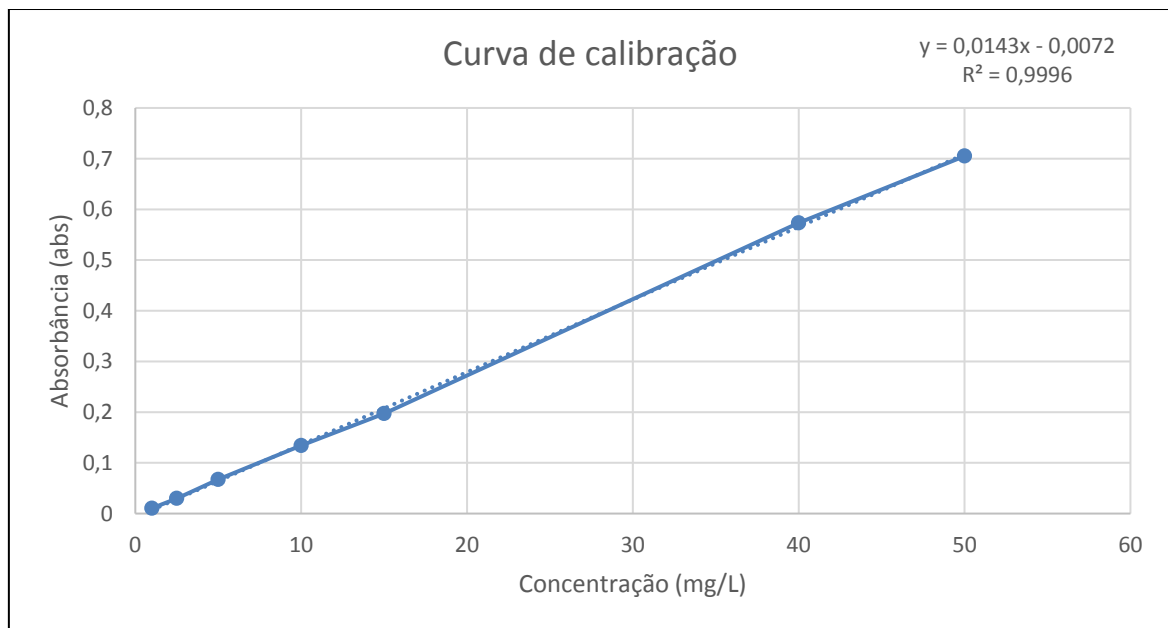
Eborada pela Autora, 2020.

Segundo Silva (2009) a grande presença de concentração de silício e de alumínio está ligada à presença de alumino silicatos na rocha de basalto.

5.2 OBTENÇÃO DA ABSORBÂNCIA E DA CURVA ANALÍTICA DO BPA

O espectro de varredura do UV/Vis do bisfenol-A foi realizada na faixa entre 200 nm e 500 nm. Observou-se que no comprimento de onda de 276 nm foi o que apresentou o pico de máxima absorção do BPA. Através da determinação do comprimento de onda de maior absorção do BPA, a curva de calibração foi obtida para apresentar a linearidade entre as leituras de absorvância e as concentrações de BPA. A curva analítica está apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Curva de calibração do BPA no UV/Vis.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Conforme se pode observar, a curva analítica apresentou boa linearidade, com o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9996 pelo ajuste do modelo linear.

5.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO

5.3.1 Avaliação da massa de adsorvente em diferentes pH

As condições iniciais para a realização da determinação da massa e pH do adsorvente foram realizadas conforme os experimentos descritos no item 4.5.1. Os resultados para melhores condições massa e pH de adsorvente podem ser verificados nas Tabelas 12 e 13, onde o C_{fBPA} é calculado a partir da equação obtida pelo gráfico da curva de calibração ($y = 0,0143x - 0,0072$). O percentual de remoção é obtido pela equação $100\% - (C_{fBPA} \times 100\% \div 50 \text{ mg L}^{-1} \text{ de concentração de BPA})$, e a capacidade de remoção (q) é calculado pela $(C_{iBPA} - C_{fBPA}) \div \text{massa de adsorvente utilizada no ensaio}) \times 0,1 \text{ L da solução estoque utilizado no ensaio}$.

Tabela 12 - Resultados da Matriz Doehlert.

Ponto	(g L ⁻¹)	pH	Cf _{BPA} (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	q (mg g ⁻¹)
1	3	7	35,33	29,3	4,89
2	9	7	19,30	61,4	3,41
3	15	7	7,10	85,8	2,86
4	6	4	38,80	22,4	1,87
5	12	4	33,08	33,8	1,41
6	6	10	25,80	48,4	4,03
7	12	10	3,92	92,2	3,84

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Tabela 13 - Resultados da eficiência de remoção de BPA (%) pela massa (m) e pH pela matriz Doehlert.

pH	Remoção (%)				
	m (g L ⁻¹)				
	3	6	9	12	15
4		22,4		33,8	
7	29,3		61,4		85,8
10		48,4		92,2	

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

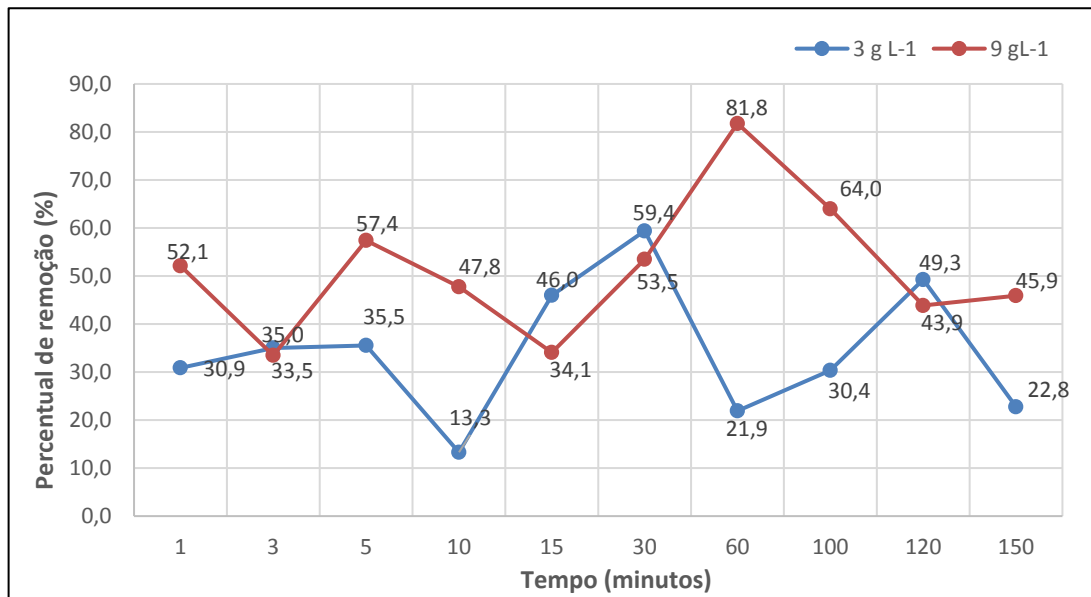
Como é possível observar nas Tabelas 12 e 13, o pH e massa que apresentaram maior remoção foram os pontos 3 (15 g L⁻¹) e 7 (12 g L⁻¹), alcançando cerca de 85,8 % e 92,2 % de remoção de BPA, respectivamente. Porém, avaliando a capacidade de remoção (q) onde considera a igualdade na distribuição de energia em relação a todos os sítios de adsorção (Nascimento et al., 2014), os pontos 1 (4,89 mg g⁻¹) e 6 (4,03mg g⁻¹) apresentaram o melhor resultado, sendo o ponto 1 o que utiliza menor massa de adsorvente e não necessita de ajuste de pH, tendo em vista que a solução padrão de BPA possui pH em torno de 7. Segundo XIE et al. (2012), a adsorção dos compostos ionizáveis dependia fortemente do pH, aumentando em condições de pH alcalino, em seu estudo sobre a capacidade de adsorção de uma zeólita natural e uma zeólita modificada para a remoção de compostos fenólicos ionizáveis.

Para tanto, pensando na utilização de menores quantidades de adsorvente juntamente com o melhor resultado de capacidade de remoção (3 g L⁻¹), utilizando o pH na faixa 7 (pH da solução padrão) e apresentando uma boa taxa de remoção, optou-se assim, por utilizar as condições conforme o ponto 1 (3 g L⁻¹) e o ponto 2 (9 g L⁻¹). O último tem como objetivo verificar se a triplicata da massa mantendo o pH (7) haveria mais remoção considerando os ensaios de tempo de contato e isoterma.

5.3.2 Determinação do Tempo de Contato

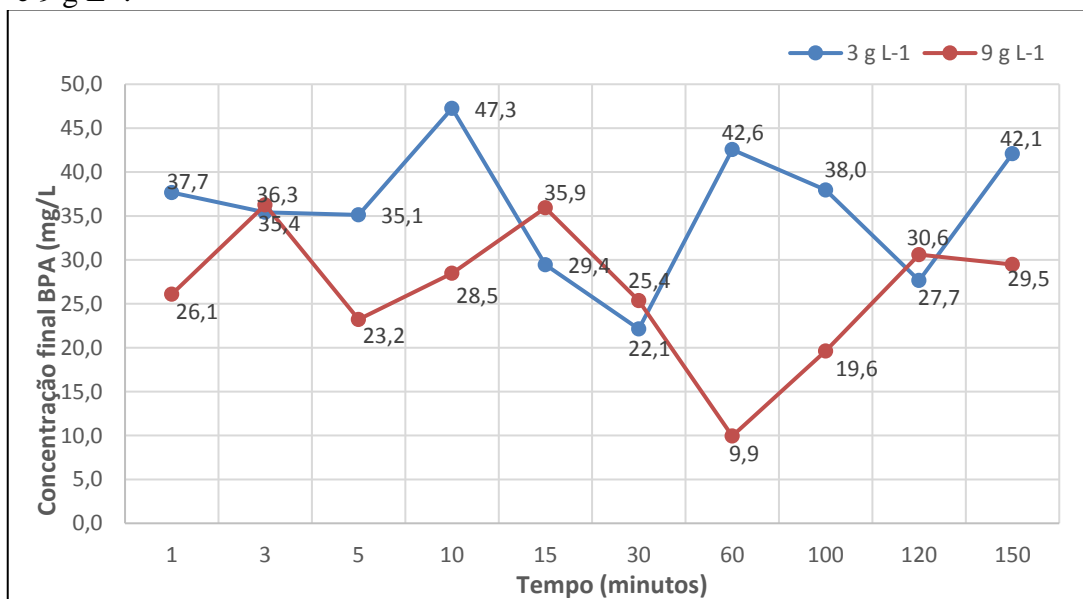
A determinação do tempo de contato foi realizada, utilizando os parâmetros 3 g L^{-1} e 9 g L^{-1} de adsorvente com pH 7, selecionados conforme item 5.3.1. Os resultados obtidos para determinação do tempo de contato do adsorvente em matriz aquosa contendo BPA estão apresentados nas Figuras 21, 22 e 23.

Figura 21 - Percentual do tempo de contato na remoção de BPA em 3 g L^{-1} e 9 g L^{-1} .



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Figura 22 - Concentração final em relação ao tempo de contato na remoção de BPA em 3 g L^{-1} e 9 g L^{-1} .

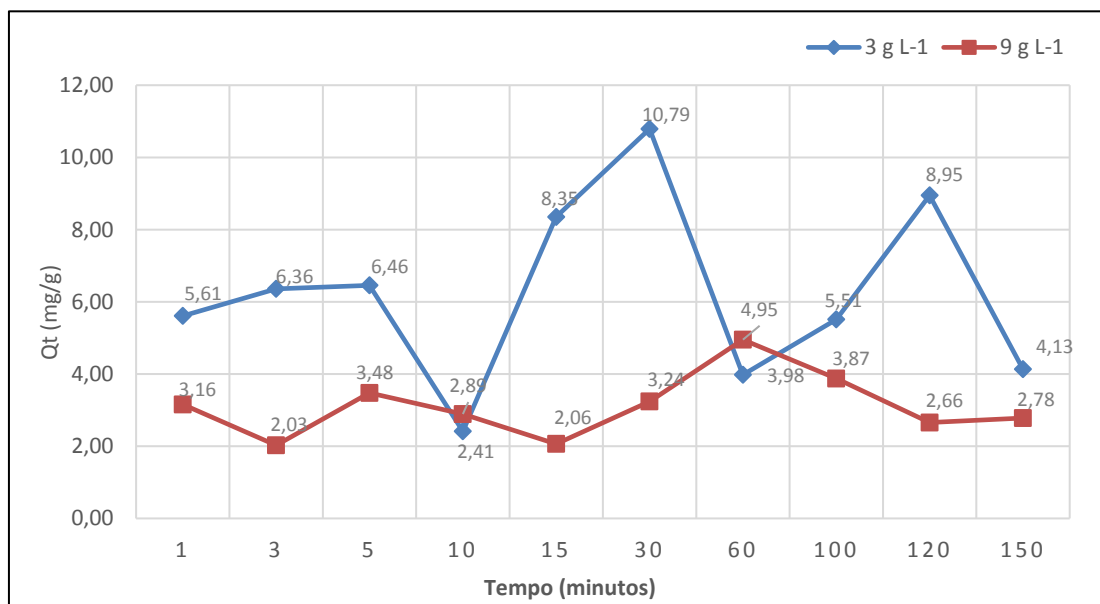


Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Conforme apresentado nas Figuras 21 e 22 nota-se que a adsorção possui picos máximos e mínimos de adsorção, apresentando esta variação durante todos os tempos de ensaios nas duas massas de adsorvente. Sugere-se que esta variabilidade seja porque a adsorção de BPA utilizando o saibro contendo zeólita seja um fenômeno físico, sendo capaz de adsorver e dessorver pelos poros em relação ao tempo e a agitação. A adsorção física é caracterizada pela falta de um verdadeiro laço químico entre o adsorvato e a superfície, sendo ele o mecanismo de adsorção mais fraco, pois o adsorvato pode ser liberado novamente para o meio (dessorção).

Os tempos que mostraram maior remoção de BPA foram 30 minutos e 120 minutos para 3 g L⁻¹ e 60 minutos e 100 minutos para a concentração de 9 g L⁻¹. Apresentando respectivamente 59,4 %, 49,3 %, 81,8 % e 64,4 % de remoção.

Figura 23 - Efeito da massa de adsorvente e do tempo de contato na capacidade de adsorção do BPA



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

A Figura 23 apresenta a capacidade de remoção de BPA na matriz aquosa em ambas as concentrações (3 g L⁻¹ e 9 g L⁻¹) de adsorvente em função do tempo. Nestes resultados é perceptível que com o aumento da massa de adsorvente, houve menor capacidade de remoção para todos os tempos de contato estabelecidos em relação à utilização de 3 g L⁻¹ de adsorvente. Analisando os resultados obtidos é possível concluir que o melhor tempo de contato, para este sistema, pode ser considerado o de 30 minutos, onde a capacidade adsortiva foi de 10,79 mg g⁻¹. Para tanto, visando maior eficiência do sistema, a utilização de menor

massa (3 g L^{-1}) com o tempo 30 minutos apontou uma taxa de remoção razoável (59,4 %) e o melhor resultado de capacidade adsorptiva de $10,79 \text{ mg g}^{-1}$.

Considerando os dados obtidos por XIE et al. (2012), onde estudaram a capacidade de adsorção de uma zeólita natural e uma zeólita modificada por hexadeciltrimetilamônio para a remoção de compostos fenólicos ionizáveis (fenol, p-clorofenol e bisfenol-A), a zeólita modificada mostrou uma grande capacidade para a remoção dos compostos orgânicos, já a zeólita natural apresentou uma baixa adsorção.

5.3.3 Determinação das Isotermas de Adsorção

Visando descrever a condição de equilíbrio entre a solução e o material zeolítico foram avaliadas informações sobre a capacidade máxima de adsorção do biossorvente através da relação de equilíbrio das moléculas na concentração final de BPA na solução e a quantidade de BPA adsorvida pelo adsorvente, em condições de temperatura e agitação constantes. Para a construção da isoterma de adsorção, foi escolhido, através dos ensaios de tempo de contato, um tempo e uma massa que apresentaram boa eficiência de remoção e capacidade adsorptiva de BPA. No caso, escolheu-se o tempo de 30 minutos e uma massa de 0,3 g conforme descrito no item 5.3.2. O pH da isoterma foi o pH 7, utilizado nos ensaios de tempo de contato e escolhido baseado na melhor condição apresentada pela matriz de Dohelet.

A Tabela 17 apresenta os valores obtidos para a construção das isotermas de adsorção a 24°C , informando as concentrações iniciais e finais de BPA com as respectivas eficiências de remoção e a capacidade de adsorção do poluente no adsorvente.

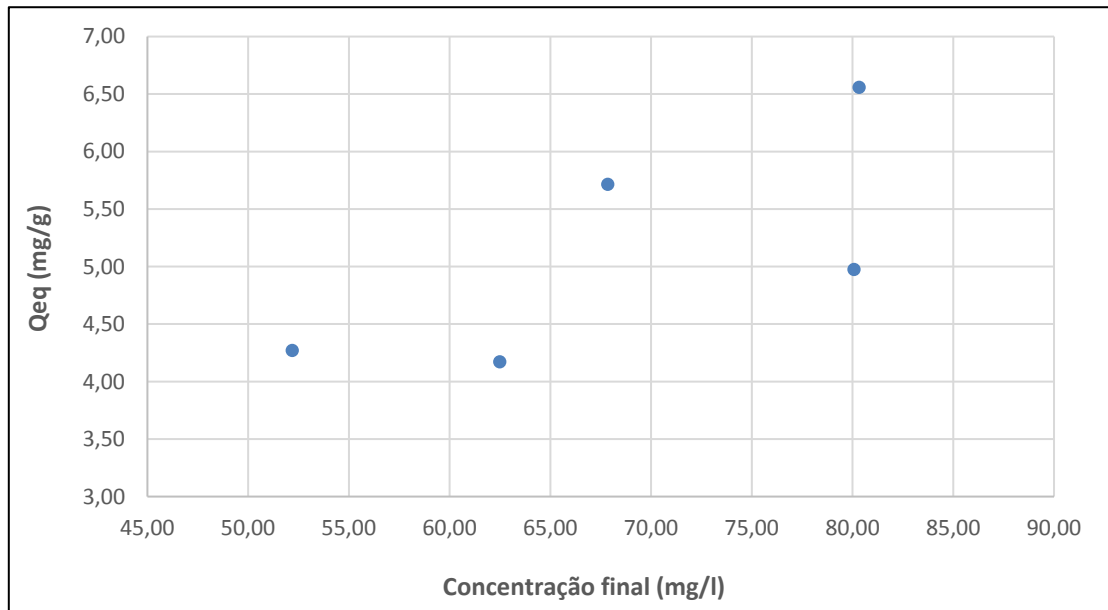
Tabela 14 - Dados obtidos para a construção das isotermas de adsorção a 24°C .

Massa de adsorvente (g L^{-1})	Concentração Inicial (mg L^{-1})	Concentração final (mg L^{-1})	Remoção (%)	Q_{eq} (mg g^{-1})
3	65	52,19	19,7	4,3
3	75	62,49	16,7	4,2
3	85	67,86	20,2	5,7
3	95	80,08	15,7	5,0
3	100	80,33	19,7	6,6

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

A isoterma obtida pelos ensaios de equilíbrio de adsorção a temperatura constante de 24°C por quantidade adsorvida de BPA no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente está apresentada na Figura 24.

Figura 24 - Isoterma obtida pelos ensaios de equilíbrio de adsorção.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

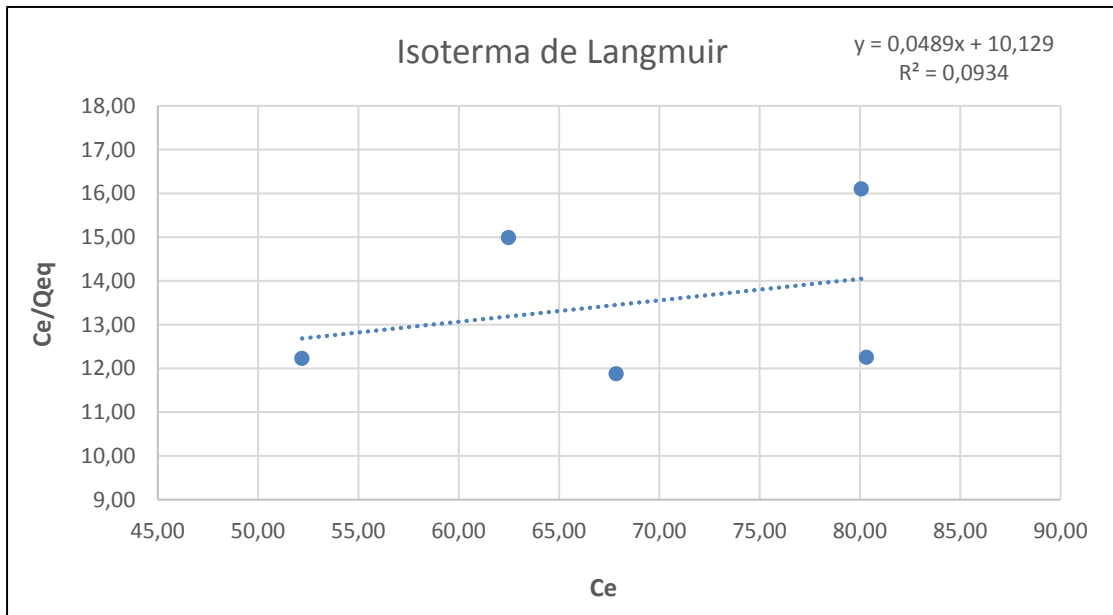
De acordo com o Figura 24 sugere-se que a isoterma apresenta inclinação linear, classificada por Giles et. al (1960) como isoterma do tipo S – *Spherical*. Esta isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa e indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas se eleva (GILES et al., 1960).

Através das isotermas de sorção, é possível, de maneira qualitativa, dizer se a interação das moléculas em solução com o sorvente é forte ou fraca, sendo possível pela análise do formato da curva. Para uma análise quantitativa do processo de sorção, há necessidade de ajustar essa curva através de modelos matemáticos (ZANELLA, 2012). Assim, com valores dos parâmetros fornecidos por esses modelos, pode-se realizar uma avaliação quantitativa dos dados do processo. Para este estudo, foram utilizados os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

Com os coeficientes de correlação lineares obtidos em cada modelo, foi analisado qual modelo apresentava maior valor de coeficiente de correlação (R^2), o que melhor descreveria isoterma de adsorção do adsorvente para remoção de BPA e também para determinação dos parâmetros das constantes das isotermas, sendo estes: o valor de sua capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) considerando-se a cobertura de uma monocamada e o seu grau de heterogeneidade para (n), que define se a adsorção é favorável.

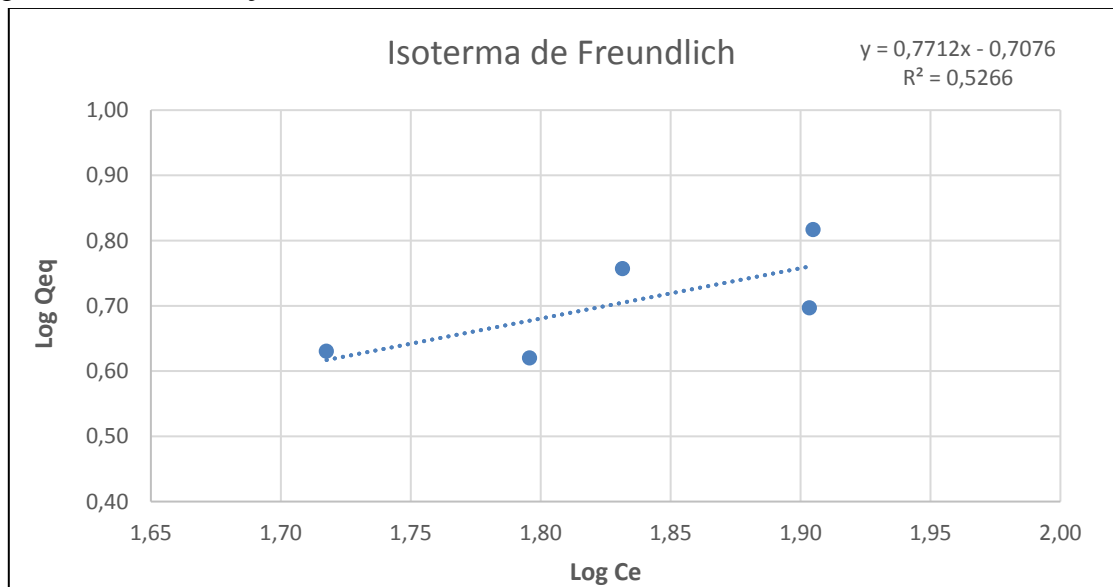
As Figuras 25 e 26 apresentam as isotermas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, e os parâmetros estimados na Tabela 18.

Figura 25 - Linearização do modelo da isoterma de Langmuir a 24 °C.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Figura 26 - Linearização do modelo da isoterma de Freundlich a 24 °C.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

Tabela 15- Parâmetros das isotermas de adsorção do modelo de Langmuir e Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Variável	Valor	Referência	Variável	Valor	Referência
Q_{max}	20,4499	-	n	1,2966	Entre 1 e 10
K_L	0,0048	K_L>1	K_F	- 0,1502	K_F>1
R²	0,0934	Próximo de + 1 ou -1	R²	0,5266	Próximo de + 1 ou -1

Fonte: Elaborada pela Autora, 2020.

É possível verificar pelas Figuras 25 e 26 que os experimentos realizados não se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich estudados neste trabalho. Entretanto, é necessário analisar os parâmetros e os dados estatísticos obtidos para cada isoterma (Langmuir e Freundlich) a fim de concluir qual o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Os coeficientes de correlação (R^2) mostraram que a adsorção se mostrou de baixa correlação aos modelos estudados, pois apresentaram coeficiente de correlação linear para isoterma Langmuir igual a 0,0934 e para a isoterma de Freundlich o valor de 0,5266 ambos valores muito baixos, e que um coeficiente de correlação próximo de zero indica que não há relação entre as duas variáveis, e quanto mais eles se aproximam de 1 ou -1, mais forte é a relação.

Considerando baixo valor de R^2 , e da constante de energia livre de adsorção (K_L), assim como correlação do modelo de Langmuir, é possível verificar que há baixa afinidade entre o saibro contendo zeólita e o BPA. O processo se torna favorável e com boa afinidade quando $K_L > 1$. Para tanto, o valor de Q_{max} foi igual a 20,4499 mg de BPA para cada grama de adsorvente.

A isoterma obtida pelo modelo de Freundlich apresentou para a constante n um valor de 1,2966. Treybal (1981) demonstrou que, quando n (constante empírica de Freundlich) está entre 1 e 10, a sorção será favorável. Portanto, o parâmetro n de Freundlich está relacionado com a intensidade da interação do sorbato com o sorvente. Como o valor de n obtido neste trabalho é igual a 1,2966 o processo é favorável. O valor da constante KF constante de equilíbrio característica do sistema que indica a capacidade de adsorção apresentou um valor de - 0,1502. Salienta-se que valores abaixo de 1 demonstram que o processo apresentabaixa capacidade de remoção do adsorvente nas concentrações de BPA estudadas.

Considerando os valores dos coeficientes de correlação (R^2) de ambos os modelos apresentarem baixa correlação, o modelo de Freundlich se mostrou significativamente melhor, cerca de 5,6 % maior que a isoterma de Langmuir, considerando o valor de n favorável e um R^2 de 0,5266 mais próximo de 1 que o R^2 (0,0934) de Langmuir.

Uma hipótese para a variação de resultados da adsorção do BPA utilizando o saibro contendo zeólita, decorre do fato que esta adsorção é predominantemente física.

A adsorção física ou de Van der Waals apresenta-se como um fenômeno reversível, no qual estão envolvidas força de atração eletrostática relativamente fraca, entre as espécies em solução e aquelas presentes na superfície do adsorvente (OLIVEIRA, 2016).

Este comportamento também foi visualizado por TSAI et al. (2006), onde estudaram o comportamento da adsorção de bisfenol-A em solução aquosa utilizando como adsorvente uma zeólita hidrofóbica a 25 °C. Os autores concluíram que a zeólita microporosa mostrou excelente afinidade com o adsorbato hidrofóbico, o que indica que a adsorção possa ser um fenômeno físico com a presença de forças de London. Verificou-se também que a adsorção depende fortemente da concentração inicial de BPA e da dosagem do adsorvente.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para adsorção de bisfenol-A, empregando como sólido adsorvente uma amostra de saibro contendo zeólita, a fim de avaliar a utilização do adsorvente em sucessivos ciclos de adsorção para aplicação na recuperação de efluentes em soluções aquosas contendo BPA.

No experimento de avaliação de massa de adsorvente em diferentes pH foi utilizado como referência a matriz de Doehlert, onde a melhor condição experimental foi de 3 g L⁻¹ (ponto 1) em pH 7, tendo em vista a utilização de menores quantidades de adsorvente juntamente com o melhor resultado de capacidade de remoção 4,89 mg g⁻¹, e uma eficiência de remoção de 29,3 %, sem alterar o pH da solução padrão. Além do ponto 1, foi escolhido também o ponto 2 (9 g L⁻¹), este, com o objetivo de verificar se a triplicata da massa mantendo o pH 7 haveria mais remoção considerando os ensaios de tempo de contato e isotermas.

Nos ensaios de tempo de contato foram observados picos de máximos e mínimos de adsorção, sendo que esta variação se apresentou para todos os tempos de ensaios e para as duas massas de adsorvente. Para tanto, a concentração de sólido sorvente em que se observou a melhor condição de adsorção foi a concentração de 3 g L⁻¹ e o tempo de residência mais adequado encontrado foi 30 minutos. Com isso foram obtidos os melhores resultados de capacidade adsorptiva de 10,79 mg g⁻¹ e uma porcentagem de remoção de BPA (59,4 %).

Para os ensaios de isotermas foram utilizados dois modelos de Freundlich e de Langmuir. Foi possível constatar que os dados experimentais não se ajustaram aos dois modelos estudados. Os coeficientes de correlação (R^2) se mostraram baixos, apresentando coeficientes de correlação de 0,09 e 0,53 para as isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Quanto aos dados experimentais, o modelo de Freundlich apresentou resultados ligeiramente melhores que a isoterma de Langmuir, tendo em vista o valor de n favorável e um R^2 mais alto.

Os resultados obtidos sugerem que o processo de adsorção entre o saibro contendo zeólita e o BPA possa ser um fenômeno físico, ou seja, a molécula sorvida não é fixa em um sítio específico da superfície e pode mover-se livremente na mesma, uma vez que a adsorção física pode ser resultante da aplicação de forças de van Der Waals que são caracterizadas por uma energia de ligação fraca.

Também é possível explicar a variação de resultados de adsorção pelas características

heterogêneas do adsorvente, que não se apresenta como um material uniforme, contendo diversos elementos na sua composição. Segundo os resultados da difratometria de raio-X a amostra tem como fase majoritária o quartzo mostrando que há indícios de zeólitas nas amostras analisadas. A partir das imagens do MEV-EDS foi possível ver uma textura lamelar e mostra placas separadas que podem ser agregados apresentados por grãos mais finos do mineral. Além disso, foi possível verificar a maior presença dos elementos de oxigênio (55,23%), silício (33,79%), alumínio (5,39%) e cálcio (0,39%), sendo que segundo Silva (2009) a grande presença de concentração de silício e de alumínio está ligada à pela presença de alumino silicatos na rocha de basalto.

Com base nos resultados apresentados, o método de adsorção de amostra composta de saibro contendo zeólita para remoção de BPA em matriz aquosa se mostrou viável como etapa complementar ao tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

AHERNE, G.W., BRIGGS, R., The relevance of the presence of certain synthetic steroids in the aquatic environment. **J. Pharm. Pharmacol**, Guildford, v. 41, p. 735–736. 1989.

AHERNE, G.W.; ENGLISH, J.; MARKS, V. The role of immunoassay in the analysis of micro-contaminants in water samples. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Guildford, v. 9. P. 79-83, 1985.

AKSU, Z. Application of bio sorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, Turkey, v. 40, p. 997–1026, 2005.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol. 18, no. 3, p. 187-204, 2013.

ASSUNÇÃO, João V. & PESQUERO, Célia R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 33, n. 5, out. 1999.

ATKINS, P.W.; PAULA, J.M. (Trad.). **Físico-química**, Vol. 2, 8. ed. Rio de Janeiro, 2008, 448p.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Pathumthani, v. 97, p. 219–243, 2003.

BABU, B. V.; GUPTA, S. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: kinetics studies. **Adsorption**, [S.l], v. 14, p. 14, 85-92, 2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos

Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002. 622 p.

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

BECKHOFF, B.; KANNGIEBER, B.; LANGHOOF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1 ed. Berlin-London: Springer, 2006.

BERALDO, D. A. S. **Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de Bisfenol-A e nonilfeno em águas superficiais da cidade de Americana -SP**. 2012. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Universidade São Paulo, São Carlos, 2012.

BERGMANN, M.; et al. Basaltos Amigdaloides à zeólitas da formação serra geral da bacia do paraná: Potencial para uso agrônômico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM. 2., 2013. Poços de Caldas, Minas Gerais. **Anais...** Poços de Caldas, 2013. p. 168 – 180.

BERGMANN, M.; SILVEIRA, C. A. P.; BAMBERG, A. L.; MARTINAZZO, R.; GRECCO, M. F. **Considerações sobre o potencial de uso agrônômico das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná**. In: HARTMANN, L.A.; SILVA, J; T. DA; DONATO, M. (Org.). **Tecnologia e Inovação em Gemas, Jóias e Mineração**. Porto Alegre: UFRGS, 2014, p. 119-126.

BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por préoxidação e coagulação: estudo em escala de bancada**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos No Meio Ambiente: Efeitos E Conseqüências. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, fev. 2007, p. 651-666.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge**

Treatment Processes. Lewis, London, 2003.

BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ, R. S. and CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes, competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química.** Campinas, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

BOSSO, S.T. **Aplicação de escolecita na retenção de metais pesados em solução aquosa.** 2001. 69 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

BRASIL. **Ministério da Saúde.** Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Brasília, 2017.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água.** 2008. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

CERQUEIRA, W. **Os problemas ambientais urbanos.** Disponível em <<http://www.mundoeducacao.com/geografia/os-problemas-ambientais-urbanos.html>>. Acesso em 10/01/2020.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas Y trocadas com cobre.** 2007. 184 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHANG, H. S.; CHOO, K. H.; LEE, B.; CHOI, S. J. The methods of identification, analysis and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.] v. 172, p. 1-12, 2009.

CHEN, T. C.; SHUE, M. F.; YEH, Y. L.; KAO, T. J. Bisphenol A occurred in Kao-Pin River and its tributaries in Taiwan. **Environ. Monit. Assess.** Taiwan, v. 161, p. 135-145, Jan. 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** Editora Moderna, Editora da Universidade de São

Paulo, São Paulo, 1981.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Community strategy for endocrine disruptors: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. **Communication from the commission to the council and the European parliament.** Brussels, 1999.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. On the implementation of the community strategy for endocrine disruptors - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. **Communication from the commission to the council and the European parliament.** Brussels, 2001.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Florida: CRC Press, 1999.

CORREIA, J. I., **Referência Europeia na Análise de Poluentes Emergentes.** U. Porto Alumni, 2008.

COSTA, C.L.; LIMA, R.F.; PAIXÃO, G.C.; PANTOJA, L.D.M. Avaliação da qualidade das águas subterrâneas em poços do estado do Ceará, Brasil. **Ciências Biológicas e da Saúde,** Ceará, v. 33, n. 2, p. 171-180, 2012.

COSTA, L. A. **Desenvolvimento e Validação de Metodologia de Análise de Bisfenol-A em Amostras de Águas Naturais por CG/EM.** 2008. 65p. Dissertação (Mestrado - Tecnologias Ambientais – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2008.

CUEVAS, L. A. S. **Adsorção de corantes em turfa de origem magalhânica.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

DAMSTRA, T.; BARLOW, S.; BERGMAN, A.; KAVLOCK, R.; VAN DER KRAAK, G. Assessment of the-State-of-the-Science of Endocrine Disruptors. **International Programme on Chemical Safety.** WHO/PCS/EDC/02.2. World Health Organization, Geneva,

Switzerland, 2002.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** 2005, 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DONG, Y.; WU, D.; CHEN, X.; LIN, Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, Beijing, v. 348, p. 585–590, 2010.

DRESCH, I. C. C. **Caracterização das propriedades macroscópicas de zeolitas na região entre os municípios de Picada Café e Morro Reuter - RS.** 2010. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo. 2010

DREWS, J. Drug Discovery: A historical perspective. **Science Environmental Issues Serie**, Aalen, v. 287, p. 1960-1964, 2000.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. A Fluorescência de Raios X na Geologia. (Org.). **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, p. 85-120., 1984.

EPA. U.S. **Environmental Protection Agency**. SAB Advisory on Aquatic Life Water Quality Criteria for Contaminants of Emerging Concern. Washington, 2008.

EPA. U.S. **Environmental Protection Agency**. Survey of Bisphenol A and diglycidylether polymer. Washington, n. 1483, p. 116, 2013.

FEBRIANTO, J. KOSASIH A.N.; SUNARSO J.; JU Y.H.; INDRASWATI N.; ISMADJI S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FÉRIS, L.A. **Caderno universitário 257.** Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), 2008.

FÉRIS, L.A. **Utilização do subproduto do beneficiamento do carvão na remoção de poluentes em meio aquoso.** Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

FIGUEIREDO, J.L.; Ribeiro, Fernando Ramôa. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FONSECA FILHO, H. D. da; LOPES, G. A. de C. Avanço em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raio X. **Revista Estação Científica (UNIFAPA)**, Macapá, AP, v. 3, n. 1, p. 31-45, 2013.

FOSSI, M. C.; CASINI, S.; MARSILI, L.; ANCORA, S.; MORI, G.; NÉRI, G.; ROMEO, T.; AUSILI, A. Evaluation of ecotoxicological effects of endocrine disrupters during a four-year survey of the Mediterranean population of swordfish (*Xiphias gladius*). **Mar. Environ. Res.**, Siena, v. 58, p. 425-429, Ago. 2004.

FREUNDLICH, H.M.F. Uber Die Adsorption in Losungen. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, [S.l] v. 57, p. 385-470, 1906.

FROMME, H.; KÜCHLER, T.; OTTO, T.; PILZ, K.; MÜLLER, J.; WENZEL, A. Occurrence of phthalates and bisphenol a and f in the environment. **Water Res.**, Berlin, v. 36, p. 1429-1438, Jul. 2002.

FÜRHACKER, M.; SCHARF, S.; WEBER, H. Bisphenol a: emissions from point sources. **Chemosphere**, Vienna, v. 41, p. 751, Set. 2000.

GALLARD, H.; LECLERCQ, A.; CROUÉ, J. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation. **Chemosphere**, Poitiers Cedex, v. 56, p. 465-473, 2004.

GALVAN, G.L.; PEREIRA, R. H. G.; CAPPI, N.; SILVA, M. C. Estudo limnológico no córrego João Dias: uma abordagem longitudinal e sazonal. **Anais 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal**, Campo Grande: Embrapa Informática Agropecuária/INPE, 2006. p.77-86.

GEROMA, T.; MATSUMOTO, S. Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, San Diego, v. 167, p. 1185–1191, 2009.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação de interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. 90 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GHISELLI, G., JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Quim. Nova**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GILES, C. H.; MACEWANT, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, [S.1], v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GÓMEZ, M.; GARRALÓN, G.; PLAZA, F.; Vílchez, R.; Hontoria, E.; Gómez, M.A. Rejection of endocrine disrupting compounds (bisphenol A, bisphenol F and triethyleneglycol dimethacrylate) by membrane technologies. *Desalination*, v. 212, p. 79–91, 2007.

GROSHART, C. P.; OKKERMAN, P. C. PIJNENBURG, A. M. C. M. Chemical study on bisphenol A. **Rikz Report**, Delft, v. 27, p. 1-97, 2001.

GUYTON, A. C.; HALL, J. E. **Tratado de fisiologia medica**. 9a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997. 1264p.

GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME, F. N. D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, Harare, v. 197, p. 732–749, 2017.

HAN, C.; HONG, Y. C. Bisphenol A, Hypertension, and Cardiovascular Diseases: Epidemiological, Laboratory, and Clinical Trial Evidence. **Current Hypertension Reports**, [S.l.], v. 18, n. 2, p. 11, 2016.

HENDERSHOT, W. H. and LAVKULICH, L. M. The use of ZPC to assess pedological development. **Soil Science Society of America Journal**, Vancouver, 1978.

HIROI, H.; TSUTSUMI, O.; TAKEUCHI, T.; MOMOEDA, M.; IKEZUKI, Y.; OKAMURA, A.; YOKOTA, H.; TAKETANI, Y. Differences in serum Bisphenol A concentrations in premenopausal normal women and women with endometrial hyperplasia. **Endocrine Journal**, [S.l.], v. 51, p. 595-600, 2004.

HUANG, Y.Q.; WONG, C.K.C.; ZHENG, J.S.; BOUWMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M.H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environment International**, Hong Kong, v. 42, p. 91–99, 2012.

IBAÑEZ, M.; SANCHO, J.; POZO, O.; NIESSEN, W.; HERNADEZ, F. Use of quadrupole time- of-flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**, [S.l.], v. 19, n. 2, p. 169-178, 2005.

IPCS. International Programme on Chemical Safety. Global assessment on the state of the science of endocrine disruptors. **World Health Organization**, 2002.

JANASI, V. A.; NEGRI, F. A.; MONTANHEIRO, T. J.; FREITAS, V. A.; ROCHA, B. C.; REIS, P. M. 2007. Geoquímica do magmatismo basáltico eocretácico na região de Piraju-Ourinhos, SE do Brasil, e implicações para a estratigrafia da Formação Serra Geral. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 37. n.1. p.148-162, 2007.

JIANG, J.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views.

Microchemical Journal, Glasgow, v. 110, p.292-300, 2013.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004

JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C. R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. Widespread sexual disruption in wild fish. **Environmental Science & Technology**, [S.l.], v. 32, p. 2498-2506, 1998.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood Sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**. Chennai, v. 292, p 354-362, 2005.

KAWAHATA, H.; OHTA, H.; INOUE, M.; SUZUKI, A. Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol a contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan–within coral reefs and adjacent river mouths. **Chemosphere**, Ibaraki, v. 55, p. 1519-1527, Jan. 2004.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. **Adsorption Science & Technology**, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2006.

LANG, I. A; GALLOWAY, T. S.; SCARLET, A.; HENLEY, W. E.; DEPLEDGE, M.; WALLACE, R. B.; MELZER, D. Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. **JAMA, the Journal of the American Medical Association**, [S.l.], v. 300, p. 1303-1310, 2008.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction.

Journal of the American Chemical Society, [S.l.] v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.

LEANDRO, F. Z. **Bisfenol-A: validação de método e ocorrência em água superficial e tratada da cidade de Araraquara**. 2006. 94f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

LESSA, M. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em Zeólita 13 X com Gases Sintéticos e originados da pirólise do Lodo de Esgoto**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

LI, Q.; LAM, M. H.W.; WU, R. S.S.; JIANG, B. Rapid magnetic-mediated solid-phase extraction and pre-concentration of selected endocrine disrupting chemicals in natural waters by poly(divinylbenzene-co-methacrylic acid) coated Fe₃O₄ core-shell magnetite microspheres for their liquid chromatography–tandem mass spectrometry determination. **Journal of Chromatography A**, Hong Kong, v. 1217, p. 1216-1226, 2010.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment. **Pure Appl. Chem.**, [S.l.], v. 75, p. 631-681, Jan. 2003.

LIU Y.; WHITMAN W. B. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic Archaea. **Annals of the New York Academy of Sciences**, [S.l.], v. 1125, p. 171–189, 2008.

LIU, G.; MAB, J.; LI, X.; QINB, Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. **Journal of Hazardous Materials**, Harbin, v. 164, p. 1275–1280, 2009.

LUZ, A. B. da. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. Série Tecnologia Mineral, 35 p. CETEM/CNPq – Rio de Janeiro, 1995.

MAcCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical**

Engineering, 6. Ed. McGraw-Hill, p.1114.2001.

MANSOURI, N.; RIKHTEGAR, N.; PANAHI, H. A.; ATABI, F.; SHAHRAKI, B. K. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite - as a sorbent. **Environment Protection Engineering**, v. 39, p.139-152, 2013

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MURATA, K. J; FORMOSO, M. L.L; ROISENBERG, A. 1987. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of Geology**, v. 95, p. 455-467, 1987.

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

OHKO, Y.; ANDO, I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; YAMAMURA, T.; NAKASHIMA, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Degradation of bisphenol a in water by TiO₂ photocatalyst. **Environ. Sci. Technol.** [S.l] v. 35, p. 2365-2368, Apr. 2001.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 220 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, F. M. de. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 2016. 163 f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade de Goiás. Catalão. 2016.

PARKS, G.A.; BRUYN, P.L. de. The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, 66:1967-1972, 1962.

PERGHER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, C. et al. Remoção de Cu⁺² de soluções aquosas em zeólita NaX: efeito da granulometria. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n.3, p. 397-401, maio/jun. 2005.

PETROVIC, M.; ELJARRAT, E.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments. **Trends in Analytical Chemistry**, Barcelona, v. 20, n.1, p. 637-648, 2001

PICCOLI, R.; et al. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17., 2006. Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu. 2006. v.17. p.289-300. 2006.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials**, Chennai, v. 138, p. 116 – 124, 2006.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas do rio Atibaia**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RAIJ, B. VAN. & PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. **Soil science american proceedings**, New York, v.36, 587-593, 1972.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, São Carlos, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, São

Carlos, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

REZENDE, N. G. A. da M. ; MONTE, M. B. M. Zeólitas Naturais. **Revista Rochas e Minerais Industriais**, Rio de Janeiro, RJ: CETEM. 2. ed. p. 889 – 915. 2005.

REYS, L. L. **Tóxicos ambientais desreguladores do sistema endócrino**. RFML, Grupo de Medicina Preventiva e Ciências Sociais. Faculdade de Medicina de Lisboa. Série III; p.213-225, 2001

RIBAS, M. C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, Porto Alegre, 248, 315–326, 2014.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 15, p. 2–6, 2010.

RIVAS, F. J.; ENCINAS, A.; ACEDO, B.; BELTRÁN, F. J. Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [S.l.] v. 84, n. 4, p. 589-594, 2008.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Picogram per liter level determination of estrogens in natural waters and waterworks by a fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry method. **Analytical Chemistry**, [S.l.] v. 76, n. 23, p. 6998- 7006, 2004.

ROGERS, J. A., METZ, L.; YONG, V. W. Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: A focus on bisphenol-A and its potential mechanisms. **Molecular Immunology**, Calgary, v. 53, p. 421– 430, 2013.

ROSENFELDT, E.J.; CHEN, P.J.; KULLMAN, S.; LINDER, K.G. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. **Science Total Environmental**, Durham, v.1, n.377, p. 105–113, 2007.

ROUTLEDGE, E. J., SUMPTER, J. P. Estrogenic Activity of Surfactants and Some of their Degradation Products Assessed Using a Recombinant Yeast Screen. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.l], v. 15, p. 241-248, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons. 1984.

RYKOWSKA, I.; WASIAK, W. Properties, threats and methods of analysis of bisphenol A and its derivatives. **Acta Chromatographica**, [S.l], n. 16, p. 7-28, 2006

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre, v.2, n.3, p.18-29, 2001.

SANTODONATO, J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity. **Chemosphere**, [S.l] v. 34, p. 835-848, Fev. 1997.

SARDÁ, L. G. **A utilização da zeólita na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos. 2006**. Relatório de conclusão (Curso de Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHICK, J.; CAULLET, P.; PAILLAUD, J-L.; PATARIN, J.; MANGLODCALLAREC, C. Nitrate sorption from water on a Surfactant-Modified Zeolite. Fixed-bed column experiments. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 549-556, 2011.

SCHUCHARDT, U.; LUNA, F.J. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6, p.885-892, 2001.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. **Preparação e caracterização de Materiais Mesoporosos tipo Si-Mcm-41 e Al-Mcm-41**. Perspectiva, Erechim, v. 34, n. 127, p. 99-104, 2010.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**,

Tamil Nadu, v. 279, p. 307-313, nov. 2004.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão bibliográfica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, p. 27-28, 2007.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; FRANCISCO DE ASSIS NEGRI, F. A.; YAMAMOTO, J. K.; ANDRADE, S., Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 525–532, 2008.

SILVA, A. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Zeólitas Naturais com Potencial para aplicação em Tratamentos de Efluentes**. TCC (Guardação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

SILVA, D. F.; VIDAL, C. M. S.; CAVALLINI, G. S.; LESS, F. R.; BONFIM, L. T. Avaliação da potencialidade do uso de ácido peracético e peróxido de hidrogênio na desinfecção de esgoto sanitário. **Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais**, 2013, Ponta Grossa/PR.

SILVA, P. C. **Carbonatação de basalto para armazenamento de Carbono**. 68 p., 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia em Alimentos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P.; VIANA, R. R. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go, **Scientia Plena**, v. 8, n. 11, p. 1-8, 2012.

SOLÉ, M.; Lopez De Alda, M.; Castillo, M.; Porte, C.; Ladegaard-Pedersen, K.; Barceló D.; **Environ. Sci. Technol.** v. 34, p. 5076, 2000.

SOLÉ, M.; Raldua, D.; Barceló, D.; Porte, C.; **Ecotoxicol. Environ. Saf.** v. 56, p. 373, 2003.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies.

Bioresources and technology, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

SOUSA, P. A. R. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da Typha angustifolia L.** Dissertação (Mestrado) - Catalão: Universidade Federal de Goiás, Goiás, 2015.

SOUZA, V. C. **Estudo das Propriedades de Zeólitas Naturais Modificadas por Tratamentos Ácidos e/ou Básicos.** 118p. 2018. Tese (Doutorado) - Programa de PósGraduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

SPRYNSKYY M., GOLEMBIEWSKI R., TRYKOWSKI G., BUSZEWSKI B., Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, **J. Phys. Chem. Solid.** Toruń, v. 71, p. 1269-1277, 2006.

STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O´BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere, Oxford, Fairfax**, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.

SUGIURA-OGASAWARA, M.; OZAKI, Y.; SONTA. S.; MAKINO.; T.; SUZUMORI, K. Exposure to Bisphenol A is associated with recurrent miscarriage. **Hum. Reprod.**, [S.l], v. 20, p. 2325-2329, 2005.

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

SUN, Y.; WADA, M.; KURODA, N.; HIRAYAMA, K.; NAKAZAWA, H.; NAKASHIMA, K. Simultaneous determination of phenolic xenoestrogens by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Analytical Sciences**, [S.l], v. 17, p. 697-702, 2001.

TAMBOSI, J.L.; YAMANAKA, L.Y.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. Recent Research data on removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, Aachen, v. 33, p. 411-420, 2010.

TEODORO, A.L. **Recuperação de amina por carvão ativado e zeólita como alternativa para o tratamento de efluentes na indústria de minério de ferro.** 67p. 2004. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

TITON, B. G. **Controles Geoquímicos e Mineralógicos na Formação de Minerais Secundários na Província Ígnea Do Paraná, Noroeste do Estado do Paraná, Curitiba.** 136p. 2019. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

TOLEDO, B. I.; GARCIA, F. A.; UTRILLA, R. J.; CASTILLA, M. C. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, [S.l], v. 39, p. 6246–6250, jul. 2005.

TORRES, R. A.; ABDELMALEK, F.; COMBET, E.; P'ETRIER, C.; PULGARIN, C. A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. **Journal of Hazardous Materials**, Medellín, v. 146, p. 546–551, 2007.

TREYBAL, R.E. **Mass Transfer Operations**, 3rd ed. New York: McGrawHill, 1981.

TSAI, W. T.; LAI, C. W.; SU, T. Y. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, Tainan, v. 134, p. 169–175, 2006.

TUNDISI, J. G., **Água no século XXI: Enfrentando a escassez.** São Carlos: Rima, 2003. 622p.

UNIÃO EUROPÉIA. Comissão das Comunidades Européia. Regulamento N° 08/2011, de 28 de janeiro de 2011. Modifica la Directiva 2002/72/CE no que se refere a restrição do uso de bisfenol-A em mamadeiras de plástico para lactantes. **Jornal Oficial [da] União Européia.** Bruxelas, L 26, 4p. 29 jan. 2011.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Disponível em <<http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>, acessada em Outubro de 2011.

VERLIEFDE, A.R.D.; CORNELISSEN, E.; AMY, G.; BRUGGEN, B.V.D.; DIJK, H.V. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. **Environment Pollutant**, Delft, v. 146, p. 281–289, 2007.

VOGEL, S. A. The politics of plastic: the making and unmaking of bisphenol A “safety”. **American Journal of Public Health**, [S.l], v. 99, n. S3, p. 559-566, 2009.

VOM SAAL, F. S. & HUGHES, C. An extensive new literature concerning low-dose effects of Bisphenol A shows the need for a new risk assessment. **Environmental Health Perspectives**, [S.l], v. 113, n. 8, p. 926-933, 2005.

WANG, N.; ZHOU, Y.; FU, C.; WANG, H.; HUANG, P.; WANG, B. et al. Influence of bisphenol A on thyroid volume and structure independent of iodine in school children. **PLOS one**, Shanghai, v. 10, n. 10, p. 1–12, 2015.

WANG, X.; LI, Y.; DONG, D. Sorption of pentachlorophenol on surficial sediments: The roles of metal oxides and organic materials with co-existed copper present. **Chemosphere**, Beijing, v. 73, p. 1–6, 2008.

XAVIER, T. M. R. **Mineralização de timol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio**. 2011. 105p. Dissertação (Mestrado) – Química na Agricultura e no Ambiente – Universidade de São Paulo, São Paulo, Piracicaba, 2011.

XIE, J.; MENG, W.; WU, D.; ZHANG, Z.; KONG, H. Removal of organic pollutants by surfactante modified zeolite. Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, Shanghai, v. 231, p. 57-63, 2012.

YÜKSEL, S.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. **Journal of Hazardous Materials**. Turkey, v. 263, p. 307-310, 2013.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZEN, B. P. **Síntese de Zeólita a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ZHANG, J. M.; COOKE, G.; CURRAN, I. H. A.; GOODYER, C. G.; CAO, X. GC–MS Analysis of bisphenol A in human placental and fetal liver samples. **Journal of Chromatography B**, Ontario, v. 879, p. 209-214, Dec. 2006.