



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

MICHAEL JOSÉ BATISTA DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE CASCA DE AMENDOIM ATIVADA COM NaOH COMO  
BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE BISFENOL A EM MATRIZ AQUÁTICA**

Porto Alegre – RS

Setembro 2019

MICHAEL JOSÉ BATISTA DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE CASCA DE AMENDOIM ATIVADA COM NaOH COMO  
BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE BISFENOL A EM MATRIZ AQUÁTICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPG3M 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. Dr. Orientador: Irineu Antônio Schadach de Brum

Porto Alegre  
2019

MICHAEL JOSÉ BATISTA DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE CASCA DE AMENDOIM ATIVADA COM NaOH COMO  
BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE BISFENOL A EM MATRIZ AQUÁTICA**

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 O 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**

Prof.a. Rejane Maria Candiota Tubino \_\_\_\_\_

Dra. Gelsa Edith Navaro Hidalgo \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Weslei Monteiro Ambrós \_\_\_\_\_

Dedico esse trabalho aos meus Pais, José Batista e Kátia Santos, que sempre me incentivaram e me apoiaram no crescimento pessoal e profissional.

Eu amo vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por vivenciar e concluir mais esta etapa da vida acadêmica, obrigado pai por todo o conhecimento e capacidade de sempre aprender mais.

Muito obrigado aos meus pais, Batista e Kátia Santos, por sempre sonharem junto comigo e por apoiar meus estudos e também por todo auxílio emocional e financeiro.

Grato aos professores do PPGE3M da UFRGS pela qualidade dos ensinamentos transmitidos, tanto os acadêmicos quanto os não acadêmicos, especialmente às professoras Vlória Souza, Rejane Turbino e Lauren Duarte.

Obrigado a todos que sempre estiveram dispostos a contribuir e me auxiliar com muita boa vontade no conhecimento científico ou técnico ou ambos no Laprom, principalmente Gelsa Hidalgo, Gerson Miltzarek, Arthur Hoffmann, Pedro Zancan, Dianita Caicedo e Marcos Geppert.

Obrigado aos colegas de classe em especial, André Branches, Lilian Madeira e Joana Mücke por tornar dias comuns em acontecimentos.

Obrigado a todos que fizeram parte desta muito importante etapa da minha vida, tornaram meus dias sempre mais leves e, em parte, responsáveis pelos eu ter me sentido tão em casa em Porto Alegre, em especial aos amigos Igor, Ariane, Gerson, Thays, Jaqueline, Náclaudia, Cramer, Taís, Adham, Rozana, Talitta e Rodrigo.

Desejo expressar meus agradecimentos também a Diana Lima pelos conhecimentos e boa vontade de ensinar no instituto de química, onde realizei inúmeros experimentos.

Meu muitíssimo obrigado ao meu orientador Irineu Brum por ter me aceito como orientando e, por isso, tornou o meu ingresso na UFRGS possível, obrigado também por todas as lições valiosas, paciência, atenção, disponibilidade e parceria.

## RESUMO

A água é um recurso natural renovável, contudo, seu ciclo de renovação é lento e, portanto, o uso inadequado e a poluição comprometem a saúde e manutenção dos ecossistemas, impactando o próprio homem de forma incisiva (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2008). A contaminação química da água proveniente de poluentes industriais tais como Pesticidas, fármacos e plastificantes (como o Bisfenol A) geram impactos ao meio ambiente e à saúde pública. Os desreguladores (ou disruptores) endócrinos, como o Bisfenol A (BPA), são compostos encontrados na água em quantidades traço, mas a baixa exposição concentrações deste desregulador endócrino, já é capaz de causar danos à saúde, uma vez que o BPA se acumula no organismo e a biomagnificação ocorre ao longo de muitos anos. Este composto é um disruptor endócrino e está cientificamente associado a doenças alérgicas, hiperatividade em crianças e problemas metabólicos (Barrios-Estrada et al., 2018). A adsorção se intensificou no estudo e no desenvolvimento direcionado para a remoção de compostos químicos com ação de disruptores endócrinos fenólicos, como o BPA, existentes em matriz aquática (ZIELISKA *et al.*, 2019). Biossorção consiste no processo de adsorção, no qual os sólidos de origem biológica são usados na retenção de poluentes especialmente em um ambiente aquoso. A biomassa pode ter seu potencial de biossorção aumentado a partir da ativação química, aumentando a disponibilidade dos sítios ativos de grupos funcionais e, com isso, melhora o desempenho da adsorção do poluente ao adsorvente, removendo de forma mais eficiente tais micro contaminante (GROSSI, 2017). Portanto, este trabalho visa a remoção do micropoluentes BPA através do processo de adsorção (ou biossorção), utilizando como biossorvente a casca de amendoim (*Arachis hypogaea L.*) ativada (modificada) com hidróxido de sódio (NaOH), retendo o BPA na biomassa e, conseqüentemente, purificando a matriz aquática. Foi possível constatar que os fatores ótimos de operação foram: 60 min de tempo de contato; 0,3 g de casca de amendoim ativada, granulometria das partículas do adsorvente retida em peneiras de 0,177mm (80#), alcançando o percentual de remoção de 60,9% para uma capacidade adsorvente de 3,79 mg.g<sup>-1</sup> de BPA por g casca de amendoim ativada com NaOH. Quanto a destinação final adequada do resíduo sólido da adsorção sugerida é a geração de energia através da combustão, visto que o resíduo da adsorção apresenta admissível poder calorífico de 2.364,01 Kcal Kg<sup>-1</sup>.

Palavras-chave: adsorção, casca de amendoim ativada com NaOH, bisfenol-A, equilíbrio cinético, termodinâmica.

## ABSTRACT

Water is a renewable natural resource, however, its renewal cycle is slow and, therefore, improper use and pollution compromise the health and maintenance of ecosystems, affecting man incisively (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2008). Chemical contamination of water from industrial pollutants such as pesticides, drugs and plasticizers (such as Bisphenol A) has impacts on the environment and public health. Endocrine disruptors (or disruptors), such as Bisphenol A (BPA), are compounds found in trace amounts in water, but the low exposure concentrations of this endocrine disruptor are already capable of causing health damage as BPA accumulates in the human body and biomagnification occurs over many years. This compound is an endocrine disruptor and is scientifically associated with allergic diseases, hyperactivity in children and metabolic problems (Barrios-Estrada *et al.*, 2018). Adsorption intensified in the study and development directed to the removal of chemical compounds with phenolic endocrine disruptor action, such as BPA, existing in aquatic matrix (ZIELISKA *et al.*, 2019). The biosorption technique consists of the adsorption process, in which the solids of biological origin are used in the retention of pollutants especially in an aqueous environment. Biomass can have its biosorption potential increased from chemical activation, increasing the availability of active sites of functional groups and thereby improving the performance of pollutant to adsorbent adsorption, more efficiently removing such micro contaminants (GROSSI, 2017). Therefore, this work aims to remove BPA micro pollutant through the adsorption (or biosorption) process, using as a biosorbent the activated (modified) peanut shell (*Arachis hypogaea* L.) with sodium hydroxide (NaOH), retaining BPA in biomass and, consequently, purifying the aquatic matrix. It was possible to verify that the optimum operating factors were: 60 min of contact time; mass of 0.3 g activated peanut shell, retained particle size of the adsorbent on 0.177 mm (80#) sieves, reaching the removal percentage of 60.9% for an adsorptive capacity of 3.79 mg.g<sup>-1</sup> of BPA per g NaOH-activated peanut shell. It suggests using adsorption solid waste as source of energy by means of combustion, since the adsorption waste has an admissible calorific value of 2,364.01 Kcal Kg<sup>-1</sup>, which would be a suitable final destination for the waste.

Keywords: adsorption, NaOH-modified peanut shell, bisphenol-A, equilibrium kinetics thermodynamics.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Número de estudos de saúde a respeito do BPA entre 2000 e 2015.....              | 9  |
| Figura 2 - Composição química estrutural da celulose.....                                   | 11 |
| Figura 3 - Composição química estrutural da hemicelulose .....                              | 11 |
| Figura 4 - Composição química estrutural da lignina.....                                    | 11 |
| Figura 5 - Esquema de interação da Celulose, lignina e hemicelulose .....                   | 12 |
| Figura 6- As três etapas da adsorção sólido líquido .....                                   | 14 |
| Figura 7 - Planejamento Doehlert com 2 variáveis.....                                       | 16 |
| Figura 8 – Trituração.....  | 20 |
| Figura 9 – Peneiramento .....   | 20 |
| Figura 10 – Pesagem .....   | 21 |
| Figura 11 – Multipiquinômetro .....   | 22 |
| Figura 12- Ensaios de adsorção .....  | 24 |
| Figura 13 - Planejamento Doehlert para adsorção de BPA em casca de amendoim ativada. ..     | 24 |
| Figura 14 - Equipamento de química analítica: UHPLC/ Q-TOF-MS III. ....                     | 25 |
| Figura 15 - Pico de leitura e reconhecimento do BPA - banco de dados de massa molecular. 26 |    |
| Figura 16 - Análise Granulométrica .....  | 29 |
| Figura 17 - pH durante a adsorção entre 5 e 6.....  | 31 |
| Figura 18 - Molécula de BPA e sua forma ionizada.....                                       | 31 |
| Figura 19 – análise de DRX da casca de amendoim “in natura”.....                            | 31 |
| Figura 20 – análise de DRX da casca de amendoim ativada com NaOH. ....                      | 32 |
| Figura 21 - Pressão de poro relativa da biosorvente ativado.....                            | 33 |
| Figura 22 – Diâmetro do poro do biosorvente ativado.....                                    | 33 |
| Figura 23 - MEV de Casca de Amendoim in natura (retido em 0,177mm).....                     | 34 |
| Figura 24- MEV de Casca de Amendoim ativado com NaOH (retido em 0,177mm) .....              | 35 |
| Figura 25 - Adsorvente "in natura" .....  | 36 |
| Figura 26 - Adsorvente ativado .....  | 36 |
| Figura 27 - MEV do biosorvente antes da adsorção .....                                      | 37 |
| Figura 28 - MEV do biosorvente após a adsorção .....  | 37 |
| Figura 29 - Curva analítica para calibragem do UHPLC/Q-TOF-MS III.....                      | 37 |
| Figura 30 - % de Remoção de BPA em função do tempo de adsorção .....                        | 39 |
| Figura 31 - Modelo Cinético de Avrami .....   | 40 |
| Figura 32 – Isoterma de adsorção. ....  | 41 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 33 - Isoterma de adsorção biossorvente in natura.....      | 42 |
| Figura 34 - Formas possíveis de isotermas de adsorção .....       | 42 |
| Figura 35- Modelo de Freundlich .....                             | 43 |
| Figura 36 - Modelo de Langmuir.....                               | 44 |
| Figura 37 - Resultado da análise de termo calorimétrica.....      | 45 |
| Figura 38 - Fluxo calorífico durante o processo de combustão..... | 46 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do BPA. ....  | 7  |
| Tabela 2 - Composição da casca do amendoim.....   | 11 |
| Tabela 3 - Geração de resíduo na agroindústria em 2010.....                                     | 12 |
| Tabela 4 - Sequência de Atividades.....   | 19 |
| Tabela 5 - análise elementar comparativa de casca de amendoim “in natura” e ativada (NaOH)..... | 28 |
| Tabela 6 - Valores registrados para cálculo de índice de hidrofobicidade .....                  | 28 |
| Tabela 7- faixas granulométricas do adsorvente após a ativação (retido em 0,177mm) .....        | 29 |
| Tabela 8 - Resultados das análises imediatas .....  | 30 |
| Tabela 9 - Característica da superfície de poros do adsorvente "in natura" e ativado.....       | 34 |
| Tabela 10 - Resultados preliminares de capacidade adsortiva .....                               | 38 |
| Tabela 11 - Média das triplicatas em porcentagem de remoção.....                                | 38 |
| Tabela 12 - Valores obtidos com o ajuste do modelo de .....                                     | 41 |
| Tabela 13 - Valores obtidos com o ajuste do modelo de Freundlich.....                           | 43 |
| Tabela 14 - Valores obtidos com o ajuste do modelo de Langmuir .....                            | 44 |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1 – INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| 1.1 – OBJETIVO GERAL.....   | 3  |
| 1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                       | 3  |
| 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 3  |
| 2.1 – BISFENOL A.....   | 5  |
| 2.2 – BIOSSORVENTE ( <i>Arachis hypogaea L.</i> ) .....                 | 11 |
| 2.3 – ATIVAÇÃO DA CASCA DO AMENDOIM ( <i>Arachis hypogaea L.</i> )..... | 13 |
| 2.4 – PRINCÍPIO DE ADSORÇÃO.....  | 14 |
| 2.5 – PLANEJAMENTO DOEHLERT .....                                       | 16 |
| 2.6 – MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....                            | 17 |
| 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 18 |
| 3.1 – SOLUÇÕES DE BPA .....   | 20 |
| 3.2 – PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE .....                                 | 20 |
| 3.3 – ATIVAÇÃO.....   | 21 |
| 3.4 – CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE .....                              | 21 |
| 3.5 – ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....   | 23 |
| 3.6 – MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....                            | 27 |
| 3.7 – DESTINAÇÃO FINAL AMBIENTALMENTE ADEQUADA .....                    | 27 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                       | 27 |
| 4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....                        | 27 |
| 4.2 – MEV DO BIOSSORVENTE ATIVADO ANTES E APÓS ADSORÇÃO.....            | 36 |
| 4.3 – ANÁLISE QUÍMICA DE ADSORÇÃO (UHPLC-Q-TOF-MS).....                 | 37 |
| 4.4 – ANÁLISE PRELIMINAR.....   | 38 |
| 4.5 – ENSAIOS DE CINÉTICA .....   | 39 |
| 4.6 – MODELO DE CINÉTICA .....  | 40 |
| 4.7 – AVALIAÇÃO DE EQUILÍBRIO.....                                      | 41 |

|   |    |
|---|----|
| 4.8 – ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....                                | 43 |
| 4. 10 – TERMOBALANÇA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL..... | 45 |
| 5 – CONCLUSÃO .....   | 46 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                   | 49 |

## 1 – INTRODUÇÃO

O componente principal do corpo humano é a água, a água é essencial para vida na terra, recobre cerca de três quartos da superfície do planeta. Contudo, apenas 0,1% da água do planeta está disponível como água doce líquida para consumo humano. Ainda que a água seja um recurso natural renovável, forma um ciclo de renovação lento e, por isso, o uso indevido e a poluição comprometem a saúde e manutenção dos ecossistemas e impacta diretamente o homem (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2008). São inegáveis tanto a importância quanto os benefícios que a indústria trouxe para a vida da sociedade, porém, a contaminação química da água proveniente de poluentes industriais tais como Pesticidas, fármacos e plastificantes (como o bisfenol A) geram impactos ao meio ambiente e à saúde pública.

Os desreguladores (ou disruptores) endócrinos, como o bisfenol A, são compostos encontrados em quantidades traço, ou seja, concentrações da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$  dispersos na água, e, portanto, podem ser denominados como micropoluentes. Este composto, assim como outros contaminantes, não possui ao menos legislações com padrões que limitem o lançamento dos mesmos diretamente ao meio ambiente e, portanto, são chamados de contaminantes emergentes. Dentre os malefícios à saúde humana o bisfenol A está relacionado ao câncer, obesidade, doenças renais entre muitos outros efeitos adversos (GONZÁLEZ-PARRA *et al.*, 2013).

O Bisfenol A, comumente chamado de BPA, por causa de sua escrita em inglês: Bisphenol A, trata-se de uma substância exógena que age como hormônios, causando alteração fisiológica de hormônios endógenos, ou seja, atuam na mimetização de hormônios por similaridade estrutural, e mesmo que em concentrações baixíssimas pode causar efeitos ao meio ambiente e ao ser humano e pode, portanto, ser classificado como um desregulador endócrino (DE).

A remoção de contaminantes nocivos ao meio ambiente e à saúde humana é uma necessidade irrefutável e, portanto, os recursos hídricos devem ser preservados e despoluídos. As estações de tratamento de água, de esgoto e de efluentes industriais aplicam tratamentos convencionais e objetivam eliminar microrganismos patogênicos e particulado, contudo, não são suficientes para a remoção dos micropoluentes.

Alguns processos alternativos e complementares aos tratamentos convencionais são necessários para a remoção de poluente emergente de maneira eficiente, como: os processos oxidativos avançados, como radiação UV e ozonização; processo de separação por membranas, como destilação por membrana, além destes, os processos de adsorção têm ganhado destaque.

De acordo com Moreira (2010) o processo de separação por adsorção é uma boa alternativa, pois se trata de um dos métodos mais eficientes de tratamento de água e águas residuais, podendo ser empregada nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes e os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente.

Dentre os subprodutos do processamento agroindustrial do amendoim (*Arachis hypogaea L.*), pode-se destacar a casca, por ser um material fibroso, de baixo custo e disponível em grande quantidade (AZZINI et al, 1983). Uma alternativa para evitar o descarte, desses resíduos seria a utilização da casca do amendoim como adsorvente, caracterizando então a biossorção.

A técnica de biossorção consiste no processo de adsorção no qual sólidos de origem biológica, ou seus derivados, são usados na retenção de poluentes especialmente em um ambiente aquoso (JESUS, 2012). A biomassa pode ter seu potencial de biossorção aumentado a partir da ativação química, aumentando a disponibilidade dos sítios ativos de grupos funcionais e, conseqüentemente, melhorando o desempenho da adsorção do poluente ao adsorvente, removendo de forma mais eficiente tais microcontaminantes (GROSSI, 2017).

Portanto, a ideia central deste trabalho versa sobre a remoção de Bisfenol A (BPA), que pode ser realizada através do processo de adsorção (ou biossorção), utilizando como biossorvente a casca de amendoim (*Arachis hypogaea L.*) ativada (modificada) com hidróxido de sódio (NaOH), retendo o BPA na biomassa e, conseqüentemente, purificando a matriz aquática.

A realização deste trabalho se justifica pela preocupação e necessidade de remoção do composto químico da água, devido aos efeitos adversos causados ao meio ambiente e a saúde pública, que, ao longo do trabalho, conectam-se aos preceitos de sustentabilidade associada à economia circular, uma vez que a casca de amendoim é um resíduo da indústria agrícola e será aplicada ao tratamento de matriz aquática antes da destinação final adequada que, por sua vez, também é levada em consideração.

## 1.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste estudo consiste em avaliar a eficiência de remoção de BPA proveniente de matriz aquática, utilizando casca de amendoim modificada com hidróxido de sódio, estabelecendo parâmetros ótimos para realização dos ensaios de adsorção.

## 1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos secundários são: caracterizar o material adsortivo ativado, avaliar a capacidade adsortiva do bioissorvente proposto com ativação, analisar as isotermas de equilíbrio químico e apresentar os resultados através de modelos de isotermas que mais se adequarem aos dados experimentais a fim de expressar melhor o comportamento dos elementos da adsorção.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O recurso hídrico é necessário para a sobrevivência de todos os seres vivos e, por isso, deve ser preservado e utilizada de maneira adequada evitando ameaças provenientes do uso inadequado e da poluição por produtos químicos. A disposição ambientalmente incorreta de resíduos sobre solo e corpos d'água, juntamente com o uso desregrado da água, têm resultado na diminuição da quantidade e especialmente da qualidade destes recursos hídricos para consumo humano (TUNDISI, 2003).

O desenvolvimento econômico, tecnológico e industrial é essencial para as atividades humanas, entretanto é passível de degradação ambiental. O ambiente aquático é o mais amplamente impactado, ainda que 72% da superfície terrestre seja coberta por água, somente 0,01% do suprimento total de água está disponível para o consumo humano e suas atividades econômicas (BAIRD, 2002; BROWN *et al.*, 2005).

Rachel Carlson, em 1962, já discutia a respeito da possibilidade de compostos químicos interferirem no sistema endócrino de animais em seu livro primavera silenciosa, ou "*Silent Spring*" em inglês (BIRKETT & LESTER, 2003). Este foi um marco para os estudos do impacto destes compostos sobre os organismos e, conseqüentemente, de avanços do cuidado ambiental em termos de padrões e qualidade, sobretudo dos recursos hídricos para consumo humano. Portanto, é essencial o desenvolvimento de tecnologias com a finalidade de remover tais poluentes em efluentes líquidos, os quais possuem resistência a métodos de desagregação

biológica e não são removidos efetivamente com o tratamento físico-químico convencional (Dal Magro, 2013).

Tentativas recentes direcionadas à remoção de BPA é desempenhado por tecnologias como processos oxidativos avançados, degradação por ozonização, irradiação de ultrassom, os processos de oxidação Fenton e foto-Fenton, filtração por membrana e oxidação eletroquímica. Ainda que sejam tecnologias efetiva na remoção desses disruptores endócrinos, suas aplicações são questionáveis, uma vez que eles apresentam baixa relação custo-eficácia e algumas delas ainda apresentam o risco de gerar produtos tóxicos. Por outro lado, devido ao volume crescente de pesquisas é possível afirmar que, nos últimos anos, a adsorção se intensificou no estudo e no desenvolvimento direcionado para a remoção de compostos químicos com ação de disruptores endócrinos fenólicos, como o BPA, existentes em matriz aquática (ZIELISKA *et al.*, 2019).

Desde o início do século XX a adsorção tem sido objeto de estudo dos cientistas, tornando-se um método de alta relevância no que diz respeito ao processo de separação e purificação de matriz aquática, em termos tecnológicos, biológicos, além de aplicações como ferramenta útil em vários setores, propiciando aplicações econômicas e práticas replicáveis na indústria, contribuindo amplamente com a proteção ambiental (COONEY, 1999; CRINI, 2005; DABROWSKI, 2013; GURGEL, 2007; MCKAY, 1996; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A primeira etapa para um processo adsorptivo eficiente é a escolha de um adsorvente com alta capacidade adsorptiva e elevada eficiência para a remoção do adsorvato (para este trabalho, caso o BPA). Os adsorventes podem assumir uma ampla gama de formas químicas e diferentes estruturas geométricas da superfície, estas são as características responsáveis pelo alcance de suas aplicações, ou seja, as estruturas geométricas e as composições químicas ambos presentes na superfície do adsorvente serão os fatores mais decisivos na quantidade de contaminante que será retido na adsorção.

Os critérios de seleção das matérias adsorventes, leva em consideração custos dos materiais e até mesmo requisitos especiais de utilização, outro fator-chave ligado ao adsorvente é a complexidade química de imobilização, especialmente quando se trata de ligações covalentes, como este caso de adsorção de BPA em casca de amendoim ativada com NaOH.

Muitos materiais que possuem celulose em sua composição são usados como adsorventes, especialmente os resíduos agroindustriais, já que geralmente são produzidos em grande quantidade e são de baixo custo, pois são resíduos gerados após processamento como



bagaços de frutas, serragem, cascas e bagaços de frutas entre outros, biomateriais (sólidos) utilizados como adsorvente são denominados biossorventes.

A casca do amendoim é uma excelente escolha para ser utilizada como material adsorvente. Trata-se de um resíduo (baixo custo) agroindustrial de grande disponibilidade, sendo assim, a adsorção de BPA pode ser um uso alternativo para o resíduo antes de seguir para a produção de energia, devido ao seu alto poder calorífico, reduzindo os impactos ambientais resultantes da inadequada deposição na natureza. Um biossorvente pode ter sua eficiência de adsorção aumentada pela ativação química. O adsorvente é impregnado com um agente ativador, como por exemplo o hidróxido de sódio (NaOH). Este agente tem a capacidade desidratante que influencia na liberação do espaço no interior dos biomateriais.

O planejamento experimental é uma etapa importante para decidir como é feita a sequência de ensaios de adsorção, sendo a matriz Doehlert a ferramenta que também pode ser utilizada em experimentos de adsorção, desde o preparo até a aplicação (BIANCHIN *et al.*, 2008). Infelizmente poucos são os softwares que possuem este tipo de planejamento em suas rotinas. O software MODDE é um deles, como já foi citado anteriormente; para o planejamento com duas variáveis pode-se utilizar planilhas no Excel predefinidas ou quem tiver interesse em configurar o código no R também é possível (Nascimento *et al.*, 2014).

Devido ao volume crescente de pesquisas é possível afirmar que, nos últimos anos, intensificou-se o estudo e o desenvolvimento da adsorção para a remoção de compostos químicos com ação de disruptores endócrinos fenólicos, como o BPA, existentes em matriz aquática. A eficiência de remoção de BPA adsorvido pelo método de adsorção pode ser constatada, mais comumente, por metodologia químico-analítico de espectrometria UV-vis e mais efetivamente pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

## 2.1 – BISFENOL A

Produtos plásticos têm sido uma das maiores preocupações em termos de toxicidade e persistência no meio ambiente. Estes produtos contêm vários aditivos, incluindo os plastificantes, os quais concedem mais flexibilidade e durabilidade. As indústrias geradoras destes contaminantes em seus resíduos vão desde a indústria automotiva e está presente até mesmo nas indústrias farmacêutica e alimentícia (CADOGNAN e HOWICK, 2010).

Alguns plastificantes são, comprovadamente, tóxicos e podem apresentar propriedades capazes de desregular o sistema endócrino (QUINTANA *et al.*, 2008). Entre tais plastificantes

que são disruptores endócrinos se destacam: Compostos de epóxidos com terminais de éteres de diglicidila à base de fenóis, como é o caso do bisfenol A.

O BPA foi primeiramente sintetizado por Aleksandr P. Dianin em 1891 e foi investigado para uso comercial na década de trinta, durante uma pesquisa sobre hormônios estrogênicos sintéticos. Nas décadas seguintes (1940 e 1950), o uso do BPA foi identificado na indústria de plastificantes. As fontes de poluição dos corpos hídricos por BPA no meio ambiente envolto do homem inclui não apenas vazamentos acidentais da indústria em seus rejeitos e efluentes, mas também é proveniente de muitas outras fontes como em vários produtos domésticos, de uso diário (ZIELINSKA *et al.*, 2019).

SODRE *et al.* (2010) argumentam que no Brasil a contaminação ambiental das águas se dá principalmente através de esgotos domésticos não tratados e ainda é possível confirmar o argumento, visto que o IBGE (2008) ratifica que 82% destes efluentes são descartados em rios que são utilizados para o abastecimento de água potável, esse percentual se refere a última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico.

Segundo ZIELINSKA *et al.* (2019) as concentrações de BPA estão frequentemente abaixo de 1 µg/L nos ambientes aquáticos, entretanto, nos efluentes industriais tais concentrações chegam a alcançar duas ou três ordens de magnitude maiores (de 100 ou até 1000 µg/L). A exposição humana ao BPA tem sido associada a vários efeitos negativos à saúde, impactando a reprodução e o desenvolvimento, embora sua pequena dose de toxicidade afirmada pela indústria de plastificantes mundial seja controversa. Ainda hoje é desconhecido qual fonte de exposição de BPA contribui mais com os níveis de exposição total ao composto químico.

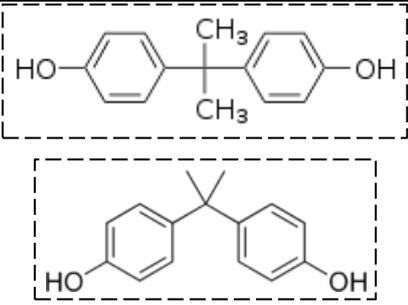
É preciso ressaltar que o fato de se expor a baixas concentrações de desreguladores endócrinos, como o BPA, não diminui o risco vivenciado, uma vez que a biomagnificação ocorre ao longo de muitos anos, podendo levar aos seus altos níveis no corpo humano e de vários animais (SANTOS, 2018). Isto ocorre, pois, o homem e estes animais compõem altos níveis da cadeia alimentar, onde a bioacumulação tende a se concentrar mais intensamente.

Dentre os principais desreguladores endócrinos que têm sido mais estudados se destacam aqueles que possuem interferência sobre os hormônios esteroides sexuais, sobretudo os DE que expressam ação estrogênica. Estes possuem capacidade de se ligar ao receptor de estrogênio e estimular a transcrição de genes responsivos ao estrogênio e alterações na expressão de enzimas metabolizantes de hormônios esteroidais. Estudos sugerem que a estrogenicidade de muitos contaminantes ambientais pode estar provocando efeitos adversos na

vida selvagem e na saúde pública (SANTOS & RODRIGUES, 2016). Os desreguladores endócrinos causam efeitos negativos nos ecossistemas, os quais não dependem única e exclusivamente das suas concentrações, mas também de diversos fatores como, por exemplo, lipofilicidade, persistência, biomagnificação, tempo de exposição, mecanismos de biotransformação e de excreção (BILA & DEZOTTI, 2007).

O bisfenol A (BPA) é um produto químico proveniente da reação de condensação do fenol com acetona e é utilizado como um monômero (composto constituído de moléculas capazes de se combinarem entre si ou com outras para formar polímeros), que são como blocos ou "tijolos" para a construção de produtos plásticos e revestimento de polímeros. É o principal componente do policarbonato resina epóxi.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do BPA.

| Nome comum (sigla)   | Bisphenol A (BPA)  |
|--|--|
| Registro CAS   | 80-05-7  |
| Fórmula Molecular  | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>   |
| Nomes oficiais (IUPAC)                                       | Bis (4-hidroxifenil) dimetil metano;<br>4,4'-dihidroxidifenil propano;<br>4,4'-dihidroxi-2,2-difenil propano;<br>difenilolpropano;<br>4,4'-isopropilidenedifenol |
| Representações de Estrutura Química                          |    |
| Aparência  | Grãos e flocos sólidos branco-cristalino   |
| Peso Molecular (g/mol)                                       | 228,29   |
| Ponto de Fusão (°C)  | 158  |
| Ponto de Ebulição (°C)                                       | 298 (pressão de 101,3 kPa)   |
| Solubilidade em água (mg/mL)                                 | < 1 à 21.5 °C  |
| Pressão a vapor (mmHg)                                       | 1,1x10 <sup>-7</sup> – 5,2x10 <sup>-6</sup>  |
| Constante de dissociação iônica (pK <sub>a</sub> )           | 9,59-11,30   |
| Coefficiente de Partição Octanol-Água log (K <sub>ow</sub> ) | 2,2-3,4  |
| Constante da lei de Henry (Pa m <sup>3</sup> /mol)           | 1x10 <sup>-6</sup> a 1x10 <sup>-5</sup>  |
| Temperatura de decomposição (°C)                             | > 200  |

Fonte: Modificado de Quirós et al., 2019.

O composto químico BPA consiste em dois anéis fenólicos ligados por uma ponte de metil, que por sua vez possui dois grupos funcionais metil anexados. Esta molécula apresenta alta reatividade devido à presença dos grupos hidroxila que se ligam um em cada anel aromático. Assim como outros fenóis, o BPA pode ser convertido em éteres, ésteres e sais. Juntamente com estas características, o BPA pode sofrer algumas alterações eletrônicas, são elas: nitração, sulfonação ou alquilação (MICHALOWICZ, 2014).

As informações básicas das propriedades físico-químicas e biológicas do BPA são expressas na Tabela 1, informando o necessário para descrever o potencial de liberação de BPA no meio ambiente, como, por exemplo, a solubilidade em água do BPA que permite observar que sua distribuição potencial entre diferentes meio ambientes, O BPA possui solubilidade com alcance de 120 a 300 mg/L (aproximadamente 200 mg/L a 25°C). A solubilidade do BPA é preocupante, porque é superior a  $1 \times 10^{-5}$  g/L e substâncias com solubilidade acima deste nível tendem a apresentar efeitos adversos maiores e maior risco potencial para o meio aquático e população em geral devido a sua alta biodisponibilidade.

Outra informação que merece destaque na Tabela 1 é a constante de dissociação iônica (pKa) que é o fator determinante para definir se o composto ionizará em determinadas condições ambientais, que segundo Staples *et al.* (1998) o BPA sofre menores dissociação iônicas à medida que o pH reduz. A constante da lei de Henry fornece um indicativo de volatilização do BPA em água que é calculada através da pressão de vapor e solubilidade da água (HSDB, 2000).

O grande problema com o bisfenol A é que se trata de molécula muito instável, a qual pode ser liberada facilmente dos produtos com o aumento de temperatura e a absorção ao composto é capaz de tornar o sistema endócrino desregulado, seus impactos negativos sobre o sistema reprodutivo, na tireoide e em outros componentes do sistema endócrino. Segundo Barrios-estrada *et al.* (2018) o Bisfenol A está diretamente ligado aos prejuízos à saúde humana como, por exemplo associado à: doenças alérgicas; câncer de próstata; aumento das taxas de puberdade feminina precoce; infertilidade masculina; hiperatividade em crianças; efeitos hepáticos e metabólicos como obesidade, acumulação lipídica e diabetes.

A Figura 1 traz informação a respeito da quantidade de publicações científicas ligadas aos efeitos adversos que o BPA pode trazer para os seres humanos, revelando a tendência crescente neste tipo de estudo sobre o tema, iniciando a contagem em 2000 indo até 2015.

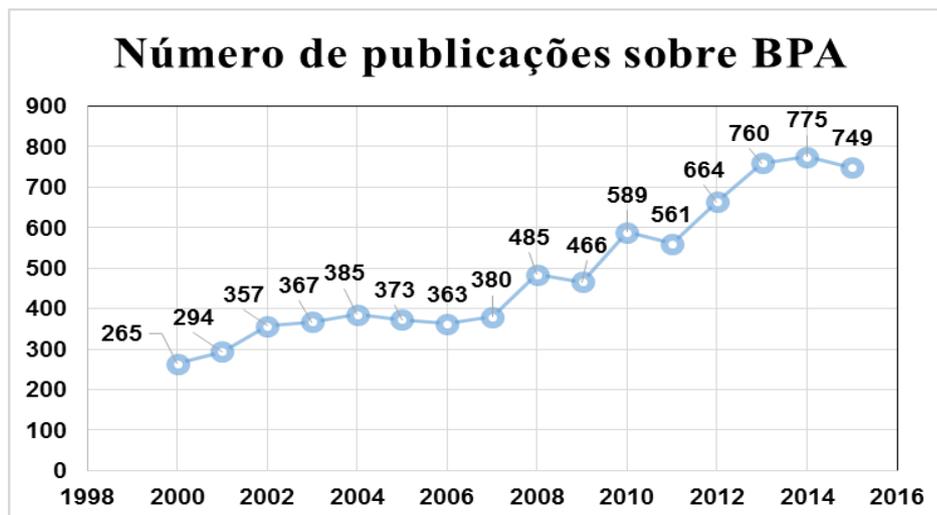


Figura 1 – Número de estudos de saúde a respeito do BPA entre 2000 e 2015 (ERKEKOGLU, 2017).

Os plásticos de policarbonatos correspondem a cerca de 70% da produção global de BPA, enquanto que a resina epóxi representa aproximadamente 30% do uso total de BPA no mundo (QUIRÓS *et al.*, 2019). Tais compostos são utilizados em muitos produtos finais como, computadores, DVDs, tintas e revestimentos de alto desempenho específico para condições extremas, canos de policloreto de vinila (PVC), materiais de construção, recibos de compras e vias de cartão de crédito impressos em papel térmico, embalagens, revestimento de comida e bebidas nos enlatados, mamadeiras, lentes ópticas de contato, entre vários outros produtos presentes no cotidiano (ARNICH *et al.*, 2011; GEENS *et al.*, 2012; EFSA CEF PANEL, 2015).

A produção mundial de BPA pela indústria segue em ritmo crescente, em 1993 a produção era de que 1.1 mil toneladas foram produzidas do plastificante, que cresceu para 1,6 milhões de toneladas no ano de 1996 (GROSHART; OKKERMAN; PIJNENBURG, 2001). A Estimativa anual já era maior que o dobro dez anos depois, em 2006 a demanda de BPA foi de 3,9 milhões de toneladas, que chegou a 8,9 milhões de toneladas de BPA no ano de 2010 (BALLESTEROS-GÓMEZ; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2009). Em 2015, esta produção foi de 7,7 milhões de toneladas. A produção industrial do BPA ainda segue um crescimento significativo anualmente, a previsão é de crescimento anual de pelo menos 4,8% até 2020 e em 2022 este componente deve alcançar o patamar de 10,6 milhões de toneladas em produção (ALMEIDA *et al.*, 2018).

No que diz respeito à legislação, ainda que o BPA apresenta efeito nocivo à saúde de organismos, não existe regulamentação específica para a quantidade de BPA na água destinada ao consumo humano (DAL MAGRO, 2013).

Países como Canadá, EUA e nações da União Europeia proibiram a utilização de BPA em mamadeiras e, posteriormente o Brasil, através da resolução RDC 41/2011 da Anvisa. A lei Brasileira determinou a proibição de mamadeiras fabricadas ou importadas que contenham bisfenol a partir de janeiro de 2012. O motivo foi que crianças de até um ano de idade têm maior sensibilidade a seus efeitos, além de que já é possível reconhecer o BPA como desregulador do sistema endócrino (ANVISA, 2011). Países do MERCOSUL consideram rever o regulamento para uso de BPA em embalagens e recipientes de alimentos e bebidas (ANVISA, 2011).

Atualmente, a indústria de plastificantes adotou compostos alternativos para substituir o bisfenol-A. Estão sendo usados bisfenol F, M e S. Através desta prática a indústria e o comércio definem estes "novos" plásticos de livre de BPA, com selos escritos em inglês "BPA free". Contudo, esta não é uma solução para a problemática, uma vez que já está cientificamente comprovado quem estes outros bisfenóis também são desreguladores endócrinos e, portanto, ainda é mais indicado e seguro evitar a utilização de produtos plásticos, sobretudo em embalagens e recipientes que contenham comida e bebida, utilizando, por exemplo, vidro para tal finalidade (ALMEIDA *et al.*, 2018). A persistência do BPA na biomassa microbiana ou lama é uma potencial fonte de contaminação ambiental quando o lodo é usado como material de enchimento (carga) sólida ou fertilizante (ZIELINSKA *et al.*, 2019).

Em 2012, as autoridades europeias de segurança alimentícia (*European Food Safety Authority*-EFSA) realizaram uma nova avaliação de risco, o que o BPA pode causar e foi estabelecido um novo limite do que é tolerável como dose diária, mudando as recomendações de 0,05 mg/Kg (recomendação criada em 2006) para 4 µg/kg do peso corporal de um adulto (Ribeiro *et al.*, 2017). Por exemplo, para um adulto que pesa 80 kg o limite tolerável de dose diária de BPA que seria segura seria de 4 mg por dia, mas com essa modificação em 2012 o tolerável para este mesmo adulto seria de 320 µg por dia, o que é uma redução considerável nas recomendações de segurança.

A agência de proteção ambiental americana (The U.S. Environmental Protection Agency-EPA) estipula que o limite máximo tolerável de exposição de BPA diária é de 0,05 mg/kg de massa corporal, são os chamados nível sem efeitos adversos observáveis, o mesmo afirma a associação americana de alimentação e medicamentos (Food and Drug Association-FDA) a mesma quantidade que foi considerada na Europa a alguns anos atrás (FDA, 2018).

## 2.2 – BIORSORVENTE (*Arachis hypogaea* L.)

A casca do amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é essencialmente composta por fibras naturais são formadas por várias células individuais compostas por microfibrilas dispostas em camadas de ângulos de orientação e espessura distintas. Estas microfibrilas são ricas em celulose (Figura 2), polímero vegetal de cadeias longas, incorporados numa matriz de hemicelulose (Figura 3) e lignina (Figura 4) nas proporções expressas na Tabela 2. (SAVASTANO JÚNIOR, 2000). Aproximadamente 11% da composição pode variar entre os três elementos ou ainda segundo Kurniawan e Chan (2006) essa porcentagem menor não especificada da composição da biomassa pode ser formada por pectina e pequenas porções de proteínas vegetais, o mesmo é ratificado por Demirbas (2008).

Tabela 2 - Composição da casca do amendoim

| Composto     | Teor (% in natura) |
|--------------|--------------------|
| Celulose     | 5,8                |
| Hemicelulose | 45,86              |
| Lignina      | 37,31              |

Fonte: Adaptado de Oliveira et al. (2010).

As estruturas químicas destes componentes do biossorvente aplicado no trabalho (casca de *Arachis hypogaea* L.) é apresentada nas Figuras 2, 3 e 4, considerando o arranjo estrutural de cada uma delas.

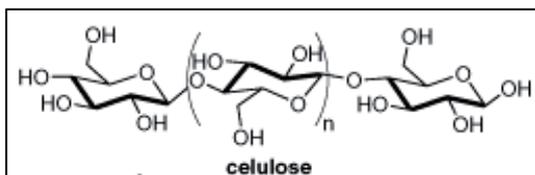


Figura 2 - Composição química estrutural da celulose

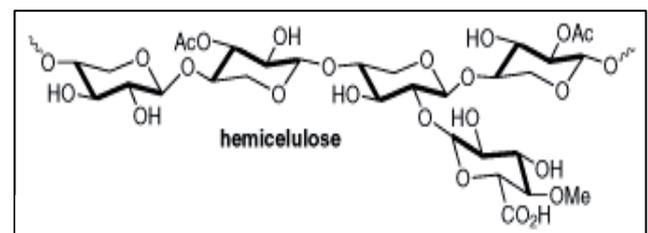


Figura 3 - Composição química estrutural da hemicelulose

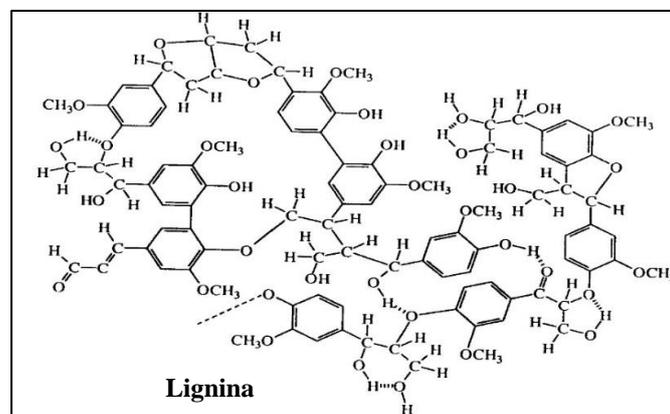


Figura 4 - Composição química estrutural da lignina

A superfície amorfa da casca de amendoim se dá pelo entrelaçamento das macromoléculas de celulose, lignina e hemicelulose, a parede celular da casca de amendoim (biomassa) apresenta estruturas, as quais contém grupos funcionais químicos, os principais responsáveis pela adsorção do BPA, essas macromoléculas de celulose são organizadas em forma de microfibras cercadas por hemicelulose e lignina como se observa na Figura 5. Assim como outros biossorventes, inúmeros espaços vazios são formados entre os componentes da casca do amendoim, o que não garante uma área superficial grande ou um volume de microporos maior, mas sim são espécies de macroporos que tende a auxiliar a adsorção do que diz respeito das interações físicas (MOREIRA, 2010).

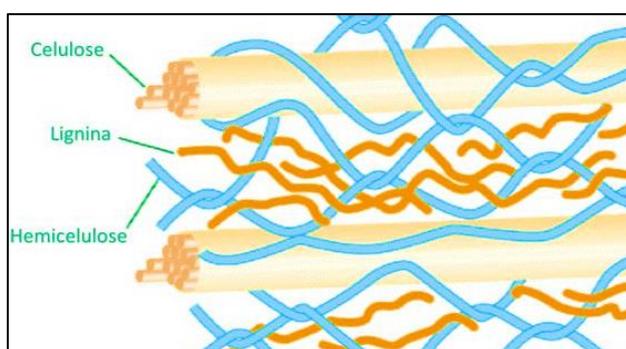


Figura 5 - Esquema de interação da Celulose, lignina e hemicelulose (BOUDET et al., 2003)

Os biossorventes são materiais utilizados como adsorventes, de origem vegetal, são constituídos basicamente por macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose, proteínas, tais moléculas apresentam sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, capazes de adsorverem diferentes espécies químicas por processos de troca iônica ou por complexação (CARDOSO, 2012).

A cultura do amendoim tem sido a segunda maior em geração de resíduos agroindustriais (em toneladas) do Brasil, assim como é possível perceber na Tabela 3 de geração de resíduo agroindustrial. É válido ressaltar que devido à baixa densidade da casca do amendoim. Este resíduo é o maior em volume se comparado aos demais resíduos da Tabela 3.

Tabela 3 - Geração de resíduo na agroindústria em 2010

| Tipo de Extrativo   | Geração de resíduo (toneladas) |
|---------------------|--------------------------------|
| Babaçu (amêndoa)    | 140.9016                       |
| Amendoim (em casca) | 78.437                         |
| Castanha-do-Pará    | 56.500                         |
| Arroz (em casca)    | 18.000                         |
| Milho (em grãos)    | 11.378                         |
| Café (em grãos)     | 2.688                          |
| Cevada (em grãos)   | 2.000                          |

Fonte: Adaptado de Dias et al. (2012).



### 2.3 – ATIVAÇÃO DA CASCA DO AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.)

O tratamento com NaOH é muito eficaz no aumento da digestibilidade de resíduos agrícolas com relativo baixo teor de lignina (como é o caso da casca do amendoim). Este pré-tratamento do bioissorvente é responsável pela diminuição da lignina, o que melhora a eficácia da adsorção, pois elimina os locais de adsorção não produtivos e aumenta o acesso superficial à celulose e hemicelulose, as quais são as frações de carboidrato na biomassa. O pré-tratamento com hidróxido de sódio propicia um maior acesso à celulose e é o tipo de tratamento do adsorvente que mais demonstra eficácia em comparação a qualquer outra ativação alcalina já testado. (GRUPTA & LEE, 2010).

Vadiveloo, Nurfariza e Fadel (2009) argumentam que o tratamento de materiais puros de lignoceluloses como a casca de arroz pode ser ativada com hidróxido de sódio (NaOH), auxiliando a quebra de ligações covalentes entre os componentes da lignocelulose, causando hidrólise da hemicelulose e despolimerização da lignina. Este tipo de tratamento influencia diretamente sobre a morfologia molecular e nas propriedades supramolecular da celulose, causando mudança na cristalinidade, estrutura dos poros, acessibilidade, rigidez, unidade celular estrutural e orientação das fibras celulósicas (SIROKY *et al.*, 2011).

O hidróxido de sódio (NaOH) também otimiza as propriedades mecânicas e químicas da celulose como a durabilidade estrutural, reatividade e capacidade de troca iônica. O tratamento com NaOH é capaz de remover gorduras naturais, sílica e ceras contidas na superfície fibra da celulose o que revela reatividade química dos grupos funcionais como a hidroxila -OH (NDAZI *et al.*, 2007). Portanto, o NaOH pode amplificar a capacidade adsortiva de biomassa (biopolímeros) formados predominantemente por lignina e celulose como é o caso da casca de amendoim. Este tratamento tem a capacidade de remover sílica, ceras e gorduras, da superfície lignocelulósica da casca desta leguminosa.

A casca do amendoim contém essencialmente celulose, hemicelulose e lignina, que possuem vários grupos funcionais, como carbóxilos e hidróxilos, os quais atuam como sítios de ligação em um processo de adsorção por biomaterial, os quais se intensificam através do simples tratamento com NaOH.

A bioissorção pode ser classificada como uma tecnologia limpa que ocorre através da interação eletrostática e formação de complexos entre os íons do BPA e os grupos funcionais presentes na biomassa, quando estes possuem afinidade química pelo plastificante estudado.

## 2.4 – PRINCÍPIO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é uma solução alternativa que é capaz de combater a poluição de corpos hídricos, sendo adequado para separação e purificação de misturas química, principalmente utilizado em situações em que o próprio efluente transporta substâncias poluentes (Oliveira, 2006). A adsorção se baseia no princípio de transferência de massa, com presença ou não de reação química, resultante do contato entre duas fases (sólido-líquido para este trabalho) entre as quais os constituintes se distribuem distintamente. A adsorção está focada na separação do contaminante emergente Bisfenol A da matriz aquática, o BPA fica retido na parcela sólida da mistura, o adsorvente.

Existem três tipos principais de adsorção segundo a natureza das forças envolvidas no processo: fisissorção, quimissorção e troca iônica. A troca iônica se baseia na afinidade eletrostática e consiste nas ligações de espécies iônicas para cargas opostas à superfície do adsorvente. Enquanto que a adsorção física resulta na ação de força intermoleculares chamadas de forças de van der Waals. Por sua vez, a adsorção química que envolve reações entre adsorvente e adsorvato e pode (ou não) resultar em alteração química do adsorvato (FREITAS, 2018).

A cinética de adsorção é comumente expressa pela taxa de remoção do poluente (adsorvato) na fase fluida em relação ao tempo. Como esquematizado na Figura 6 existe três etapas cinéticas da adsorção: no primeiro momento ocorre a transferência de massa externa, em um segundo momento ocorre a difusão no poro (moléculas arrastadas pelo líquido aderem aos poros) e finalmente a difusão na superfície que consiste na difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

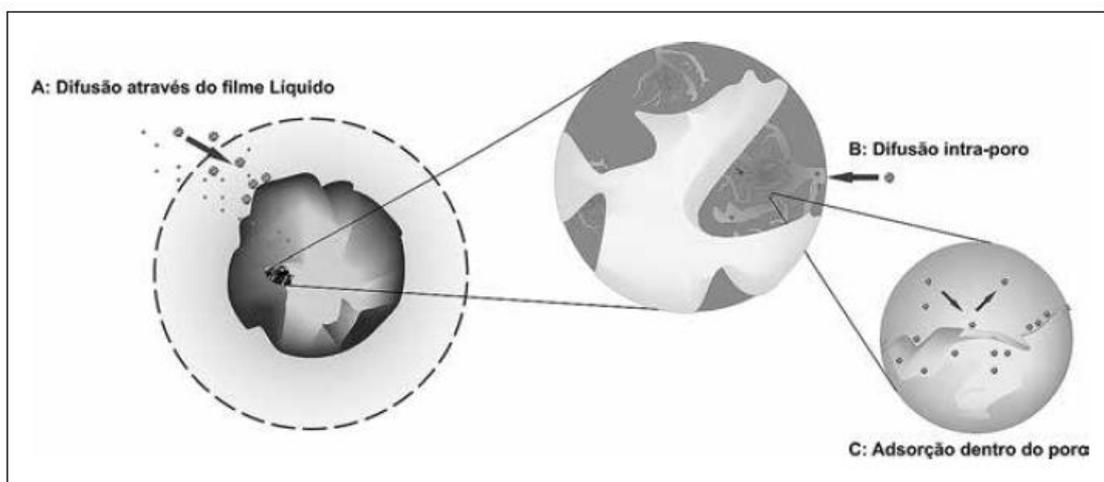


Figura 6- As três etapas da adsorção sólido líquido (Nascimento *et al.*, 2014)

Um parâmetro que merece destaque em qualquer experimento de adsorção é o tempo de contato, uma vez que este fator reflete o comportamento cinético da adsorção, expondo o tempo de equilíbrio de um processo de adsorção.

O equilíbrio na adsorção é alcançado quando não é mais possível se observar variação na concentração da espécie (STUMM & MORGAN, 1996). Fatores influente na adsorção são temperatura, pH do meio, concentração inicial de solução e tipo do material adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A temperatura age basicamente de duas maneiras sobre o processo de adsorção, na primeira o aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna dos poros existentes no particulado do adsorvente, já que a viscosidade automaticamente diminui no processo. A variação da temperatura também afeta o estado de equilíbrio, modificando-o (Nascimento *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

O  $q_e$  da Equação 1 significa a quantidade adsorvida do contaminante ou ainda pode ser chamado de capacidade adsortiva. O  $C_0$  e  $C_f$  final são as concentrações do analito (BPA que está sendo analisado) final menos o inicial, já o  $m$  significa a massa do adsorvente utilizada durante a adsorção, enquanto que o  $V$  corresponde ao volume de solução que está sofrendo adsorção.

Os adsorventes mais comumente utilizados na adsorção são sílica em gel, alumina, zeólitas sintéticas, variedades de argilas e carvão ativado (Pereira, 2010). Os Biossorventes vêm ganhando destaque no campo da adsorção, pois ainda que apresentem áreas superficiais ou volume de poros inferiores à carvões de origem vegetal, a matéria prima é resíduo agroindustrial, sendo assim, não apresentam custo de aquisição ou de energia para carbonização porque não realizam a etapa fabricação do carvão, da matéria prima.

Diferentemente dos carvões, os biossorvente não utilizam considerável concentração de ácidos para que os poros sejam abertos, no máximo é realizada uma ativação dos resíduos industriais que são simples práticos e gera muito menos água do que o processo com carvões já que não precisa executar a etapa de lavagem e remoção de acidez do carvão, gerando menos efluentes e sendo, portanto, uma prática ambientalmente mais adequada.

## 2.5 – PLANEJAMENTO DOEHLERT

O Planejamento Doehlert foi criado para otimizar os métodos analíticos. A otimizar significa a realização de um conjunto de experimentos que visam determinar as condições que propiciem o melhor resultado possível, fornecendo aos experimentos maior sensibilidade e melhores características analíticas (ARAÚJO & BRERETON, 1996; BEZERRA *et al.*, 2008).

O domínio circular para duas variáveis é descrito pelo planejamento Doehlert, este planejamento apresenta como características vantajosas como: a necessidade de apenas poucos pontos experimentais para aplicação em alta eficiência; cada uma de suas variáveis pode ser estudada em diferentes números de níveis, o que é extremamente importante quando se avalia quantidades maiores e menores de níveis, além do deslocamento do planejamento que podem ser os mesmos do planejamento inicial, garantindo a mobilidade do planejamento (NOVAES *et al.*, 2017).

Na Equação 2 o  $N$  é o número de experimentos necessários para a aplicação do planejamento,  $k$  é o número de variáveis e  $pc$  se refere ao número de réplicas do ponto central.

$$N = k^2 + k + pc \quad \text{Equação 2}$$

Um hexágono é formado no planejamento Doehlert de duas variáveis, o que originalmente é uma figura regular, mas pode ser levemente deformado com o objetivo de utilizar melhores valores nos experimentos (NECHAR *et al.*, 1995). É retratado na Figura 3 o desenho regular e o deformado para o planejamento Doehlert com duas variáveis e as respectivas coordenadas de seus pontos.

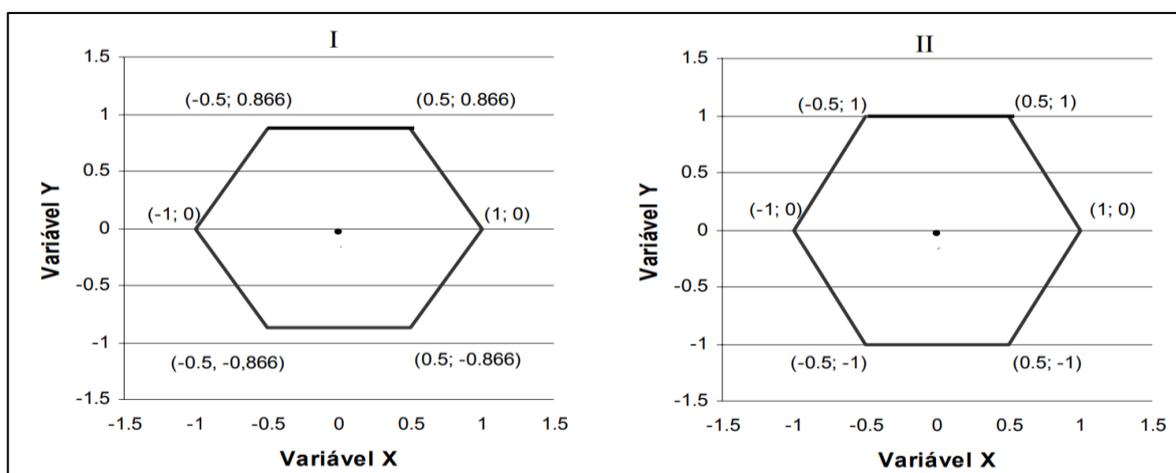


Figura 7 - Planejamento Doehlert com 2 variáveis. (I) desenho regular; (II) desenho deformado. Fonte: NECHAR *et al.*, 1995.

## 2.6 – MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

De acordo com Freitas (2018) a função das isotermas consiste em representar o estado de equilíbrio em um sistema de adsorção, o qual é capaz de fornecer diversas informações do processo como um todo. Nos modelos são utilizadas equações para representar as isotermas. Este trabalho faz uso das isotermas de Avrami (modelo cinético), Langmuir e Freundlich (modelos de equilíbrio). A equação de Avrami escrita em forma exponencial é utilizada na descrição da cinética de decomposição como se pode observar na Equação 3 (Lopes *et al.* 2003).

$$q_t = q_{av}(1 - \exp(-k_{av} \cdot t)^{n_{av}}) \quad \text{Equação 3}$$

A difusão pode resistir de forma intrapartícula, podendo causar o comprometer da cinética do processo de adsorção é geralmente avaliada pelo modelo de difusão intrapartícula (Demir *et al.* 2008). A característica desse modelo é que o adsorvato passa pelos poros do adsorvente.

Slejko (1985) aborda sobre a teoria de Langmuir, a qual determina que a energia de adsorção é constante e independente do que recobre a superfície do adsorvente, e que a adsorção ocorre em locais sem interação entre moléculas de adsorvato e que quando a superfície é recoberta por uma monocamada de adsorvato a adsorção é máxima.

O modelo de Langmuir admite que: o adsorvente já possui um número pré-definido de sítios de adsorção, e cada sítio só é capaz de adsorver uma única molécula; trata-se da teoria da monocamada, a qual preestabelece um valor para uma capacidade adsortiva máxima e considera que todos os sítios são homogêneos e uniformes, ou seja, existe igualdade na distribuição de energia em relação a todos os sítios de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014). Cinco hipóteses são propostas para que o modelamento matemático descreva os experimentos de adsorção, são elas: Teoria da monocamada que afirma que existe apenas uma molécula de adsorvato aderindo a superfície de um único 1sítio de adsorção da superfície do adsorvente; a superfície de contato adsorvato-adsorvente é plana; as moléculas de adsorvato adsorvidas não interagem entre elas; fica permanentemente imobilizada;

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo  $q_e$  dado em miligrama por g de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) o que corresponde a quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio, enquanto que o  $q_m$  é expresso em miligramas por grama do adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) trata-se da capacidade máxima de adsorção relacionada à cobertura de uma monocamada, por sua vez, o  $K_L$  é quantificado em litros por miligrama do

adsorvato ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) que retrata a constante de afinidade de Langmuir e  $C_e$  expressa em miligramas por litro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato na fase aquosa no equilíbrio.

Por sua vez, o modelo de Freundlich É o modelo que nasceu a partir do empirismo e foi literaturado sem qualquer justificativa teórica, na qual apresenta duas constantes para um dado sistema com temperatura constante (isoterma), este modelo consiste numa correlação logarítmica entre entalpia da adsorção e a concentração de adsorvato. A teoria de multicamadas descreve o modelo matemático de Freundlich, considera a superfície do adsorvente heterogênea e assume que sítios de adsorção apresentam energias adsortivas distintas, ou seja, diferentemente de Langmuir, a teoria de Freundlich define que sítios de adsorção diferentes podem apresentar diferentes energias adsortivas.

$$q_e = K_F.(C_e)^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Equação 5}$$

Em que  $C_e$  expressa em miligramas por litro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato na fase aquosa no equilíbrio  $K_F$  é expresso em miligramas por grama ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e corresponde ao fator de heterogeneidade e que juntamente com  $n_F$  compõem as constantes de Freundlich que apontam para capacidade relativa e intensidade de adsorção, respectivamente.

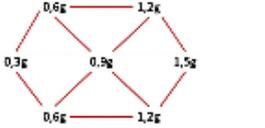
### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste trabalho a solução mãe de BPA e a partir dela foram feitas as soluções de menores concentrações, etanol absoluto (99,8% PA), solução 0,1 M de NaOH para o tratamento do material adsorvente, água deionizada, resíduo agroindustrial de casca de amendoim (*Arachis hypogaea L.*) proveniente do interior paulista. Na fase de preparação do adsorvente foi utilizado o triturador industrial (metálico) de baixa rotação, conjunto de peneiras vibratórias (65#, 80# e 100#) e na primeiríssima etapa também se fez uso da peneira com abertura de 60#. A balança analítica com quatro casas decimais também foi essencial para medir os reagentes e matérias trabalhados.

Na etapa dos ensaios de adsorção se utilizou o agitador tipo Wagner (Figura 12) com entrada para oito frascos, os frascos Schott de 250 mL com tampa esmerilhada foram utilizados para estes testes. Após os ensaios de adsorção foram utilizados funis, papéis filtros e erlenmeyers. Durante todo o processo foram utilizadas também pipetas e balões volumétricos, provetas graduadas, vidro de relógio, estufa. Além do equipamento analítico UHPLC / Q-TOF-MS III, e equipamentos de caracterização do material adsorvente e seus consumíveis:

multipiquinômetro, analisador elementar (CHNS-O), analisador de tamanho de partículas (Cilas®) e óleo de silicone, difratômetro de raios X, microscópio eletrônico de varredura. Durante todas as etapas os equipamentos utilizados foram de dimensões de bancada. A respeito dos métodos e etapas realizadas, é possível verificar na Tabela 4 a sequência das atividades desenvolvidas neste trabalho.

Tabela 4 - Sequência de Atividades

| <b>APLICAÇÃO DE CASCA DE AMENDOIM ATIVADA COM NaOH COMO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE BISFENOL A EM MATRIZ AQUÁTICA</b> |  |
|--|--|
| <b>1 -Preparação das Soluções</b>  | NaOH<br>Bisfenol A   |
| <b>2 -Preparação do Adsorvente</b>   | <p><b>Cominuição</b> → Classificação granulométrica → Retido 65#<br/>Retido 80#<br/>Retido 100#</p> <p><b>Classificação granulométrica</b> → Retido 65#<br/>Retido 80#<br/>Retido 100#</p> <p><b>Ativação</b> → Agitação (1h) NaOH<br/>Filtragem<br/>Secagem (~99 °C)</p> <p><b>Filtragem</b></p> <p><b>Secagem (~99 °C)</b></p>   |
| <b>3 -Caracterização do Adsorvente</b>   | <p>Análise de Densidade</p> <p>Teste de Hidrofobicidade</p> <p>Distribuição Granulométrica (Cilas)</p> <p>Análises Elementares</p> <p>Potencial Zeta</p> <p>Difratometria de Raio X</p> <p>Análises Imediatas</p> <p>Análise de Área e de Poros (BET-BJH)</p> <p>A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</p> <p>Microscopia Eletrônica de Varredura</p> |
| <b>4 -Ensaio de Adsorção</b>   |  <p>Preliminares - Plan. Doehlert</p> <p><b>Tempo de Contato (Cinética)</b> → Modelo de Avrami</p> <p><b>Equilíbrio de Adsorção</b> → Modelo de Langmuir<br/>Modelo de Freundlich</p>  |
| <b>5 -Análise Cromatográfica</b>   | UHPLC / Q-TOF-MS III.  |
| <b>6 -Descarte Ambientalmente Adequado</b>   | TGA-DSC  |

### 3.1 – SOLUÇÕES DE BPA

A Solução padrão de Bisfenol A foi feita pesando 20 mg de bisfenol A em grau analítico (99% Sigma-Aldrich) e dissolvendo em 50mL de etanol, pois o bisfenol A é polar e não dilui na água a temperatura e pressão ambiente. A solução foi aferida com água deionizada até alcançar a quantidade de um Litro em balões volumétricos e, posteriormente, foram homogeneizados. Para a etapa de isoterma, diferentes concentrações de Bisfenol A foram realizadas, primeiramente foi feita uma solução mãe, a mais concentrada, seguindo as mesmas proporções que a primeira solução mencionada, posteriormente, as demais soluções com concentrações menores foram realizadas a partir da solução mãe utilizando a Equação 6.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \text{Equação 6}$$

### 3.2 – PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

A casca de amendoim foi preparada através de lavagem e secagem em estufa, em seguida sofreu cominuição por meio do triturador industrial como apresentado na Figura 9. Na etapa seguinte, efetuou-se a classificação granulométrica com peneiras vibratórias de bancada (Figura 9) com aberturas de 65#, 80# e 100#, é válido ressaltar que a primeira classificação contou primeiramente com uma peneira de malha de 60# antes que se prosseguisse para as malhas de menor abertura.



Figura 8 – Trituração. Arquivo pessoal do autor



Figura 9 – Peneiramento. Arquivo pessoal do autor

A preparação final do adsorvente antes do tratamento consiste na adequação mássica de cada amostra. A pesagem foi realizada para amostras individuais segundo planejamento Doehlert em termos de granulometria e massa (Figura 10) do adsorvente.



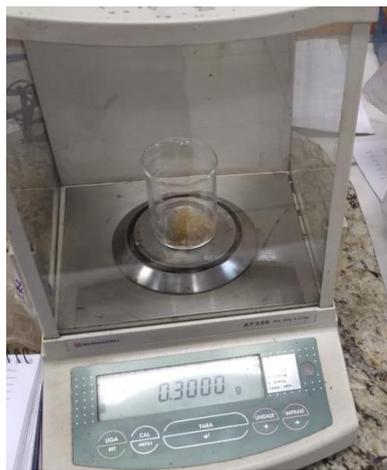


Figura 10 – Pesagem. Arquivo pessoal do autor

### 3.3 – ATIVAÇÃO

O tratamento do bioissorvente consiste na agitação, filtragem e secagem em estufa deste material bioissorvente. A agitação foi realizada no Agitador Wagner em frasco Schott de 250 mL durante 60 minutos com agitação vigorosa de 360 graus no nível quatro de velocidade de agitação do equipamento. A proporção que se seguiu foi de 10 gramas de casca de amendoim triturada e separada segundo o tamanho da partícula retida na peneira para uma solução de 200 mL de 0,1M de NaOH. Em seguida o produto foi secado em estufa por 24h com temperatura de aproximadamente 100° C. O produto seco foi guardado e pesado novamente, estando pronto para ser utilizado com bioissorvente deste trabalho.

### 3.4 – CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A densidade é obtida através do equipamento multipiquinômetro a gás, a picnometria foi realizada sob atmosfera de hélio a qual permite a penetração fácil nos poros do adsorvente. No procedimento a amostra foi previamente seca em estufa em temperatura 60°C por 24h. O teste foi realizado em 3 amostras e o cálculo da densidade. A densidade foi determinada através do equipamento multipiquinômetro padrão onde é sabido o volume total da célula do equipamento.

A massa do adsorvente avaliado é inserida na célula e a massa da água que completa o sistema garante que a célula fica com o volume preenchido previamente determinado. Sabendo o volume da célula subtraído do volume de água, juntamente com o conhecimento da massa do material adsorvente, subtraído da massa de água, é possível calcular a densidade pela equação clássica de que a densidade é igual a razão de sua massa pelo seu volume ocupado.



Figura 11 – Multipiquinômetro. Arquivo pessoal do autor

O teste de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade é conduzido sob duas atmosferas distintas em uma é avaliada a hidrofiliabilidade na qual a atmosfera é a própria água, enquanto que na segunda atmosfera a hidrofobicidade é avaliada sob uma atmosfera de n-heptano, ambos executados em temperatura ambiente constante e sem agitação. O teste de hidrofobicidade foi realizado com o procedimento padrão, no qual os béqueres de 30 ml cada e erlenmeyers de 250 ml com tampa (específicos para teste de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade) foram secados em estufa a 105°C durante 24 horas e com auxílio de uma pinça os copos béqueres foram pesados e tarados. Em seguida aproximadamente 0,3 gramas da casca de amendoim ativada com NaOH foram colocadas no béquer previamente seco e tarado e, posteriormente, o copo foi inserido no erlenmeyer (contendo 60 mL de água) e deixado 24 horas em regime controlado de temperatura ambiente (25°C) o mesmo procedimento também foi realizado contendo n-heptano ao invés de água, ambos os experimentos foram realizados em duplicata. Após 24 horas o aumento de massa se dá pelo ambiente controlado e acumulação de humidade devido à água e devido ao n-heptano. O índice de hidrofobicidade é calculado a partir da razão entre a massa absorvida no ambiente com n-heptano e a massa absorvida no ambiente com água.

Para a análise granulométrica foi utilizado o equipamento utilizado para averiguar a distribuição da partícula do biossorvente ativado com NaOH foi o Cilas, o qual avalia a frequência com que os diâmetros das partículas ocorrem, plotando em histogramas tal distribuição granulométrica.

O Analisador elementar (CHN), foi realizada no analisador elementar Perkin Elmer, Series II CHNS/O 2400 Analyser. As amostras foram pesadas em cápsulas de estanho para sólidos, por meio de uma microbalança analítica. O equipamento utiliza He como gás de arraste e O<sub>2</sub> como comburente. As temperaturas das colunas de combustão e redução foram 925°C e

640°C respectivamente. O tempo de preenchimento da coluna de combustão foi de 30s. O tempo total de análise foi de aproximadamente 5 minutos.

A função da caracterização de Difração de Raio X é a identificação das fases cristalinas, os comprimentos de onda do raio X repetem um padrão de distância sobre planos cristalinos, enquanto que sobre superfícies amorfas um padrão é menos definido. O método do pó foi utilizado nestas análises (DRX), no qual as duas amostras, a casca de amendoim "in natura" e a casca de amendoim ativada com NaOH, foram pulverizadas e desagregadas (com partículas de 0,177 milímetros (retido na peneira de 80 #), a qual foi depositada em um porta amostra específico para pó, preservando, o máximo possível, a desorientação das partículas onde todos os minerais ou estruturas cristalinas foram analisados. As fases cristalinas foram identificadas através da medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas.

A análise textural foi efetuada no equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. As amostras são previamente aquecidas a 120° C, sob vácuo, por 12h sob vácuo para obter como resultado a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, que em inglês é chamada de "*Fourier transform infrared*", é a análise que permite detecção e medidas simultâneas de comprimentos de onda, que por sua vez, permite o reconhecimento de grupos funcionais existentes no adsorvente por meio da caracterização de FTIR.

A importância no reconhecimento dos grupos funcionais componentes do adsorvente consiste na afinidade química de reação entre tais grupos funcionais e o BPA que podem apresentar mais ou menos afinidade. O mais adequado é intensificar os grupos funcionais do adsorvente a fim de elevar sua afinidade com o adsorvato (Bisfenol-A).

As análises relacionadas à área específica foram estimadas utilizando o método BET (*Brunauer, Emmett and Teller*), enquanto que para obtenção do volume de poros do biossorvente se utilizou o método BJH (*Barret, Joyner and Halenda*).

### 3.5 – ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em escala de bancada, utilizando o agitador Vagner (Figura 12), o qual operava simultaneamente 8 ensaios em frascos de vidro Schott de 250 mL, adicionando 20 mL de solução de BPA (20 mg L<sup>-1</sup>) contendo o adsorvente que entrou em contato com a solução de bisfenol A apenas segundos antes do início da agitação à temperatura ambiente (25° C). Ao final dos 60 minutos de adsorção o adsorvente é separado do

líquido, o líquido contendo o restante de BPA é separado e uma alíquota sua (aproximadamente 10 mL) é reservada para análise de cromatografia de alta resolução. Os experimentos foram feitos em duplicata, com exceção da etapa preliminar que foi realizada em triplicata.



Figura 12- Ensaios de adsorção. Arquivo pessoal do autor

O estudo de adsorção foi conduzido em três etapas principais. Na primeira etapa a adsorção é realizada fazendo uso do planejamento de Doehlert onde as variáveis massa e granulometria podem ser ajustadas. A partir dos resultados da primeira etapa, a segunda e a terceira sequência de ensaios de adsorção são realizadas com a massa e a granulometria ótimas, onde os melhores resultados de retenção de BPA, avaliando a capacidade adsorção da casca do amendoim ativada com NaOH, são obtidos. Todos os ensaios de adsorção são realizados em duplicatas. É válido ressaltar que na primeira etapa (estudo preliminar) os experimentos foram realizados em triplicata

O planejamento Doehlert é o método que visa a otimização dos parâmetros estudados em experimentos analíticos e é referente a granulometria e massa, as duas variáveis estudadas neste trabalho e são representados na matriz Doehlert pelos vértices de um hexágono mais o ponto central como apresentado na Figura 13.

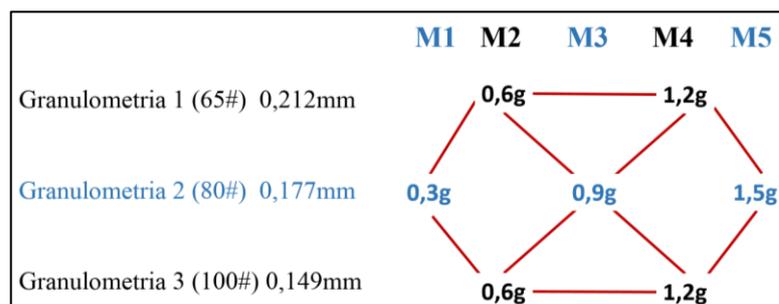


Figura 13 - Planejamento Doehlert para adsorção de BPA em casca de amendoim ativada. Elaborado pelo autor

Granulometria e massa são variáveis que já foram utilizadas com sucesso para otimização de ensaios de adsorção. Onde G1, G2 e G3 são respectivamente partículas retidas nas malhas granulométricas com abertura de 65# (0,212mm), 80# (0,177mm) e 100# (0,149mm), enquanto que as massas M1, M2, M3, M4 e M5 são 0,3g, 0,6g, 0,9g, 1,2g, 1,5g, respectivamente.

A segunda etapa consiste no estudo cinético da adsorção, onde é avaliado o equilíbrio do processo. 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. A terceira etapa versa sobre a isoterma de adsorção, trata-se da avaliação do fenômeno adsorptivo e seu comportamento sob diferentes concentrações, quanto à capacidade adsorptiva da casca do amendoim tratada com NaOH, verificando se ainda com concentrações maiores o adsorvente apresenta uma boa resposta quanto à capacidade adsorptiva.

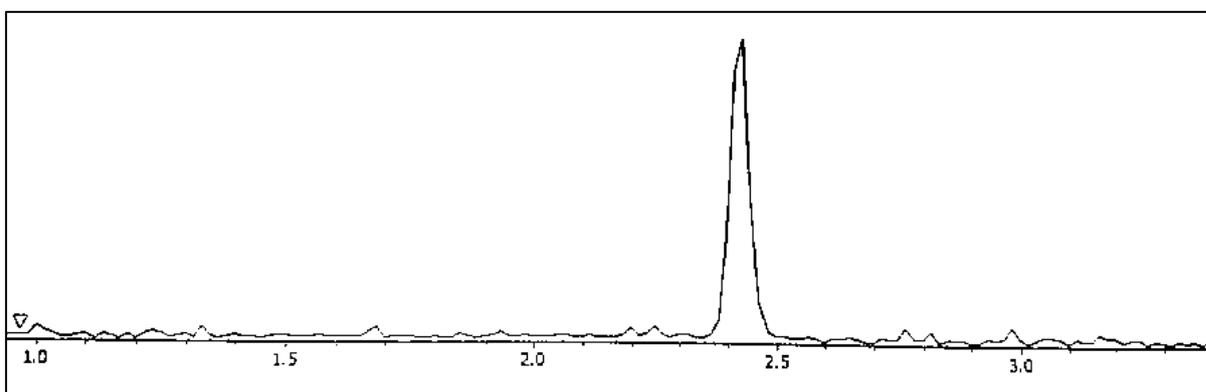
Após a adsorção foi realizada a filtragem separando a parte sólida da líquida, esta última que teve sua concentração de BPA analisada no equipamento analítico UHPLC / Q-TOF-MS III. O equipamento analítico utilizado, para confirmação das concentrações existentes de BPA em ppm, pode ser chamado de cromatógrafo líquido de ultra desempenho acoplado ao espectrômetro de massas de alta resolução com ionização de eletropulverização e analisador de massas por tempo de voo (UHPLC / Q-TOF-MS III) nomenclatura proveniente do inglês que na íntegra é: *The ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry* (Figura 14). Esta etapa do trabalho foi realizada em parceria com a central analítica da Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (UFCSPA).



Figura 14 - Equipamento de química analítica: UHPLC/Q-TOF-MS III. Arquivo pessoal do autor

Os métodos analíticos são essenciais no intuito de identificar e quantificar os micropoluentes, e muito tem evoluído a respeito da química analítica para tais concentrações em microgramas ou nanogramas. Com a ocorrência de Bisfenol A não é diferente. Este disruptor endócrino pode ter sua presença confirmada bem como sua concentração avaliada nos experimentos que serão apresentados neste trabalho como forma de comprovação de eficiência de adsorção dos ensaios de laboratório. O método químico-analítico selecionado para realização deste trabalho foi a cromatografia líquida associada com espectroscopia de alto nível de detecção.

A Figura 15 apresenta a curva espectrométrica que determina a presença do BPA é reconhecida pelo equipamento analítico UHPLC/Q-TOF-MS III através de sua massa atômica, descontando a massa atômica da fase móvel, a qual é metanol somada a ácido fórmico (0,1%) que conduz o BPA ao longo deste equipamento, possibilitando sua identificação como é possível notar na Figura 9. Para esta análise de quantidade de BPA presente nas amostras finais do analito é quantificada a partir de uma curva de calibração criada experimentalmente a partir de solução de BPA antes da adsorção.



*Figura 15 - Pico de leitura e reconhecimento do BPA - banco de dados de massa molecular. Arquivo pessoal do autor*

Para que a análise no UHPLC/Q-TOF-MS III seja realizada com sucesso é essencial a realização de uma etapa preliminar: a extração da fase líquida, a qual utiliza como fase móvel o reagente éter-metil terc-butílico, em seguida é agitada a solução contendo o analito no vórtex por 20 segundos. Em seguida, é deixado em repouso até que duas fases sejam formadas. Posteriormente, uma quantidade diminuta da fase superior (sobrenadante) é transferida para tubo de vidro e deixada em secagem por aproximadamente 12 horas sobre uma chapa a 60°C. Finalmente, ocorre uma adição final mínima de metanol e ácido fórmico à amostra e um total de 10 microlitros é injetado no equipamento analítico.

### 3.6 – MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os modelos matemáticos (Avrami, Langmuir e Freundlich) foram calculados através do software de descrição estatística e gráfica Origin<sup>®</sup>. Desta forma, as isotermas foram ajustadas de dados experimentais aos modelos mais adequados foram selecionados. As equações inseridas no software são aquelas apresentadas na metodologia deste trabalho (Equação 3, Equação 4 e Equação 5).

### 3.7 – DESTINAÇÃO FINAL AMBIENTALMENTE ADEQUADA

Os adsorventes têm uma capacidade finita para adsorver as moléculas, necessitando da regeneração ou eliminação do adsorvente. A utilização do bioadsorvente casca de amendoim ativado com NaOH e após a adsorção contendo BPA precisa de um descarte da biomassa adequado, sem causar contaminação ambiental, portanto, a realização experimental do processo termogravimétrico de combustão do resíduo sólido deste trabalho de bioadsorção é a sugestão para garantir mais um uso da biomassa (geração de energia) e proteção ambiental do solo ou da água onde seria depositado como rejeito. Foi realizada a análise termogravimétrica e sua derivada: TGA-DSC.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Grande parte das pesquisas de adsorção associa a capacidade adsorptiva de um adsorvente apenas com as propriedades, da superfície do adsorvente como volume de poros e área superficial, entretanto, outro fator chave característico do adsorvente precisa ser considerado, sobretudo quando se refere a um bioadsorvente, trata-se da estrutura do adsorvente em termos de comportamento estrutural da macromolécula e grupos funcionais presentes na superfície composicional química das moléculas do adsorvente. Portanto, uma boa caracterização da casca de *Arachis hypogaea L.* tratada com NaOH foi realizada previamente aos ensaios de adsorção ou etapas seguintes.

### 4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

O resultado foi obtido utilizando os valores das médias das duplicatas dos valores registrados. Ao final do experimento foi possível afirmar que a densidade da casca de amendoim tratada com NaOH é de 0,79 g/cm<sup>3</sup>. Ao comparar os resultados das análises elementares da casca de amendoim “in natura” e da casca de amendoim ativada com NaOH é

perceptível o aumento da proporção de carbono e de hidrogênio, sobretudo de hidrogênio do biossorvente como evidencia a Tabela 5.

Tabela 5 - análise elementar comparativa de casca de amendoim “in natura” e ativada (NaOH)

|                                  | C (%) | H (%) | N (%) |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Casca de amendoim                | 42,8  | 5,51  | 1,62  |
| Casca de amendoim ativada (NaOH) | 48,3  | 6,12  | 1,51  |

Fonte: Elaborada pelo autor

É possível inferir que o aumento destes elementos com a ativação se dá pela modificação nos sítios de adsorção na superfície deste material, além da concentração de hidroxila proveniente do hidróxido de sódio a intensificação de grupos funcionais na superfície do biossorvente poderá ser confirmada através de outras caracterizações que estão sendo apresentadas neste tópico. Por outro lado, o percentual de nitrogênio total da amostra foi reduzido com a ativação, isto indica a liberação de pectina e pequenas porções de proteínas vegetais da superfície do adsorvente.

A Tabela 6 expõe a média dos valores registrados em cada etapa. O índice 0,58 de grau de hidrofobicidade revela que o material adsorvente de casca de amendoim ativada com NaOH corresponde a um material hidrofílico e, portanto, trata-se de um adsorvente polar.

Tabela 6 - Valores registrados para cálculo de índice de hidrofobicidade

| Béquer H <sub>2</sub> O                            | Adsorvente em Água (g)      | Béquer + adsorvente H <sub>2</sub> O (g) | Final: Béquer + H <sub>2</sub> O (g) | Água absorvida (g/g)      |
|--|-----------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|
| 8,1974   | 0,2999                      | 8,4973                                   | 8,5763                               | 0,079                     |
| Béquer n-heptano                                   | Adsorvente em n-heptano (g) | Béquer + adsorvente n-heptano (g)        | Final: Béquer + n-heptano (g)        | N-heptano absorvido (g/g) |
| 8,0767   | 0,3097                      | 8,3864                                   | 8,4326                               | 0,0462                    |
| <b>Índice de Hidrofobicidade e Hidrofilicidade</b> |                             |  |                                      | <b>0,58</b>               |

Fonte: Elaborada pelo autor

A hidrofobicidade é um dos fatores-chave responsável pelo sucesso da adsorção. A molécula hidrofóbica do BPA tende a se aderir à superfície do adsorvente também hidrofóbico.

A partir do analisador granulométrico foi obtido esta curva granulométrica (Figura 16), na qual é possível observar a distribuição dos tamanhos das partículas com boa variabilidade.



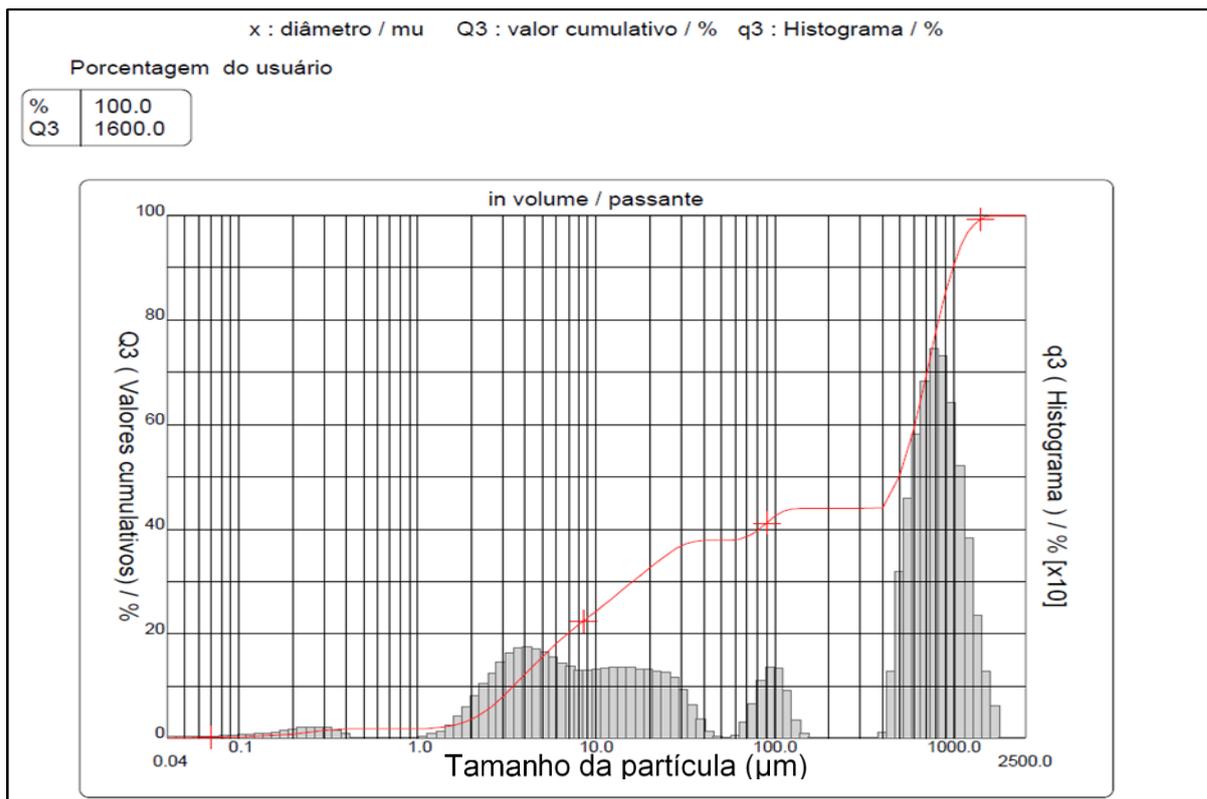


Figura 16 - Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada para a granulometria ótima, do adsorvente após ativação, constatada nos resultados analíticos de cromatografia de ultra eficiência, trata-se da granulometria retida na abertura de 80# da peneira (G2). O resultado granulométrico indicou que o diâmetro médio das partículas é de 440,12  $\mu\text{m}$  e o histograma com os diâmetros médios de cada faixa do histograma (10%, 50% e 90%) são expostos na Tabela 7.

Tabela 7- faixas granulométricas do adsorvente após a ativação (retido em 0,177mm)

| Diâmetro | ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------|-------------------|
| D 10%    | 3,44              |
| D 50%    | 495,1             |
| D 90%    | 988,73            |
| D médio  | 440,12            |

Fonte: Elaborada pelo autor.

O diâmetro médio das partículas analisadas é de aproximadamente 0,44 milímetros, o que condiz com o esperado do resultado, uma vez que a casca do amendoim após ativação é filtrada, retida e seca em estufa apresenta a tendência de formar grânulos, um agregado de partículas, deixando a sua granulometria maior se comparada ao biossorvente antes da ativação.

Após a obtenção do bioissorvente já triturada, na granulometria como apresentado na Figura 15, seca e ativada, realizou-se os testes de análises imediatas: teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas e matéria carbonosa. As NBR, 8289 e 8290, 8292 e 8293 foram utilizadas para realização dos ensaios de análises imediatas para obtenção destes parâmetros e na Tabela 8 é possível observar os resultados obtidos.

*Tabela 8 - Resultados das análises imediatas*

| Voláteis (%) | Cinzas (%) | Matéria Carbonosa (%) |
|--------------|------------|-----------------------|
| 75,40        | 2,57       | 21,98                 |

*Fonte: Elaborada pelo autor*

É válido ressaltar que a umidade da amostra no momento dos experimentos foi de 12,36% e foi utilizado apenas na obtenção voláteis e cinzas na base seca, observando que a matéria carbonosa faz referência apenas ao 100% de cinzas e voláteis.

No que diz respeito ao equilíbrio ácido-base das interações das espécies funcionais, o pH da solução determina o estado de ionização dos grupos funcionais tanto do adsorvente (casca de amendoim ativada) quanto do adsorvato (BPA) e, conseqüentemente, suas hidrofobicidades, governando as interações adsorvente-adsorvato.

Uma característica implícita ao bisfenol A é que sua molécula tem uma constante de dissociação iônica (pKa) de 9,59 no mínimo (como foi visto na Tabela 1). Isso significa que por volta do pH 9 apenas 25% (aproximadamente) das moléculas de BPA são ionizadas e, por isso, a medida que o pH da solução aumenta sua solubilidade na água aumenta, torna-se cada vez mais hidrofílica e, com isso, a tendência de adsorção na superfície hidrofóbica da casca de amendoim funcionalizada diminui. Portanto, foi medido o pH da reação de adsorção, como se pode verificar na Figura 17.

Espera-se que o pH durante o processo de adsorção se mantivesse bem abaixo de 9 para que o aproveitamento das interações iônicas fosse máximo entre o BPA e o bioissorvente propiciando a adsorção. O valor de pH medido pelas tiras de pH se manteve entre 5 e 6 aproximadamente como é apresentado na Figura 17. Portanto, não se verificou qualquer necessidade de modelamento de pH durante os ensaios de adsorção.



Figura 17 - pH durante a adsorção entre 5 e 6. Arquivo pessoal do autor

O pH da reação química durante os ensaios de adsorção se encontra entre 5 e 6 como pode ser constatado pelas fitas de pH utilizadas para a avaliação (Figura 17). O adsorvato, em sua forma iônica, possui carga negativa, tal como pode ser observado na Figura 18.

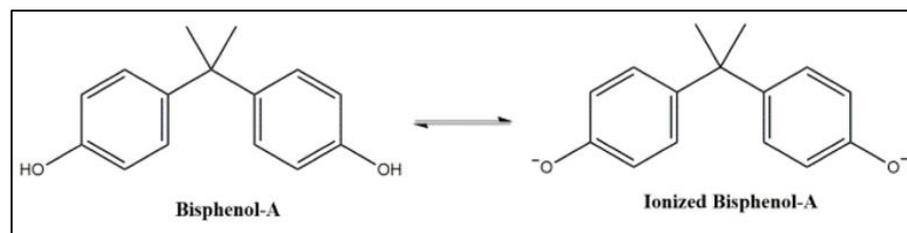


Figura 18 - Molécula de BPA e sua forma ionizada (TURSI et al., 2018)

As amostras de casca de amendoim “in natura” e ativada (NaOH) foram analisadas no intervalo angular de 3 a 75° 2θ em passo de 0.05°/1s utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 2 mm e 0.6 mm no detector e os resultados são expostos nas Figuras 19 e 20.

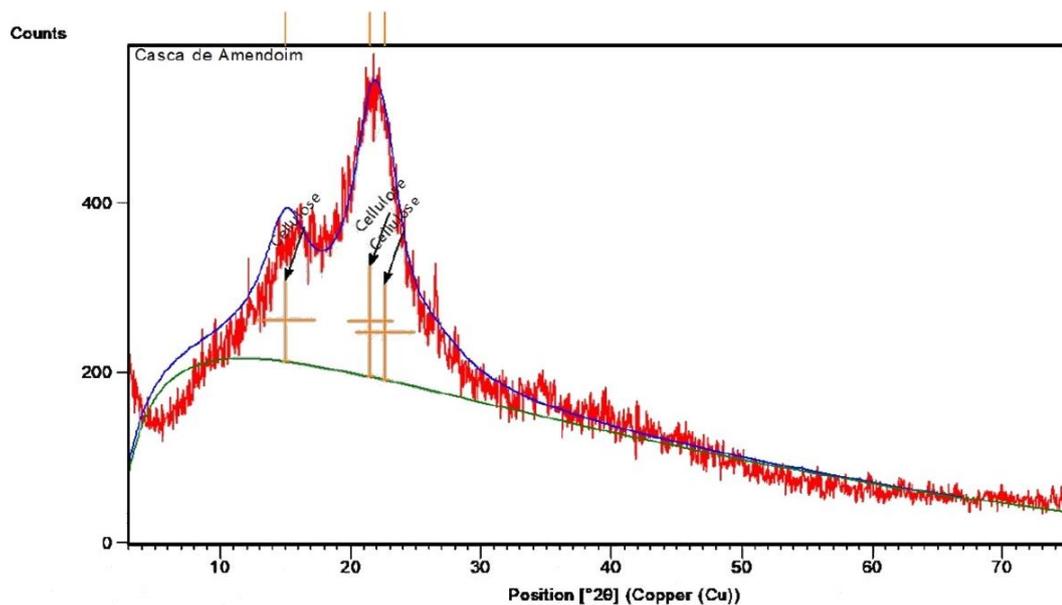


Figura 19 – análise de DRX da casca de amendoim “in natura”.

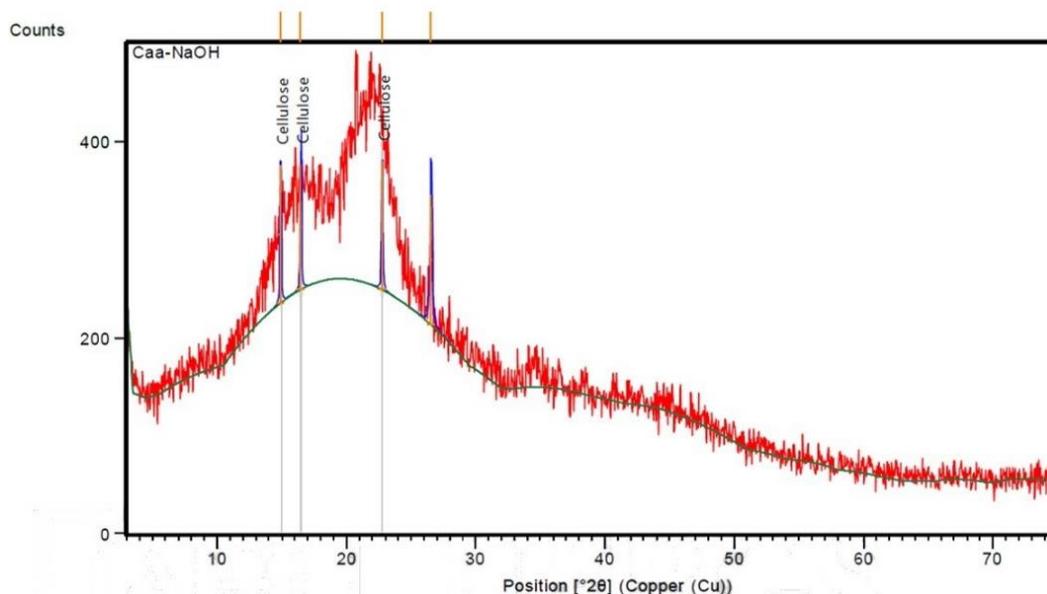


Figura 20 – análise de DRX da casca de amendoim ativada com NaOH.

É retratado nas Figuras 19 e 20 os resultados da difratometria de raio-X através dos quais foi possível constatar que ambas as amostras de casca de amendoim tanto a ativada quanto a in natura apresentam elevado teor de fase amorfa com a presença de picos alargados nas posições dos máximos de difração da celulose, indicando, portanto, a presença da fase da celulose nas amostras analisadas. No gráfico da casca de amendoim ativada é apresentado um pico cristalino em  $26,6^\circ 2\theta$  que não foi identificado por esta difratometria, contudo, pode-se afirmar que devido ao processo de preparação da amostra (tratamento com NaOH) e posteriormente comprovado pela análise EDS, este pico não identificado expressa a existência de sódio (Na) na superfície da casca do amendoim ativado.

A comparação entre as análises de difratometria permite visualizar um comportamento mais padronizado, a celulose é evidenciada mais facilmente e é identificada pelo equipamento com muito mais facilidade e intensidade, a quantidade de celulose não aumentou com o tratamento de NaOH, mas se tornou mais livre e conseqüentemente foi mais facilmente identificada e é possível afirmar também que a ativação foi responsável pelo aumento proporcional de celulose em relação sua participação na composição total das moléculas do adsorvente, esta afirmativa pode ser ratificada pela Tabela 5 de análises elementares que converge com os resultados obtidos na difratometria de raio X que pode ser corroborado por Gupta & Lee (2010) que argumentam que o pré-tratamento de biomassa com NaOH propicia um maior acesso à celulose e é o tipo de tratamento do adsorvente que mais demonstra eficácia em comparação a qualquer outra ativação alcalina já testado.

As curvas apresentam comportamento típico de amostras não porosas, com áreas em torno de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Essa pequena fração de volume de poros, revelada na Tabela 9 e nas curvas de distribuição deve ser devida aos espaços intersticiais resultantes de aglomeração de partículas de lignina, celulose e hemicelulose e seu entrelaçamento macromolecular. Nenhuma mudança no aspecto físico significativa foi encontrada entre a amostra “in natura” e a amostra ativada. As amostras das três granulometrias foram avaliadas antes e após ativação com NaOH, é válido ressaltar que o campo de análise destes experimentos possui nível nanométrico, muito inferior que o da microscopia eletrônica de varredura por exemplo.

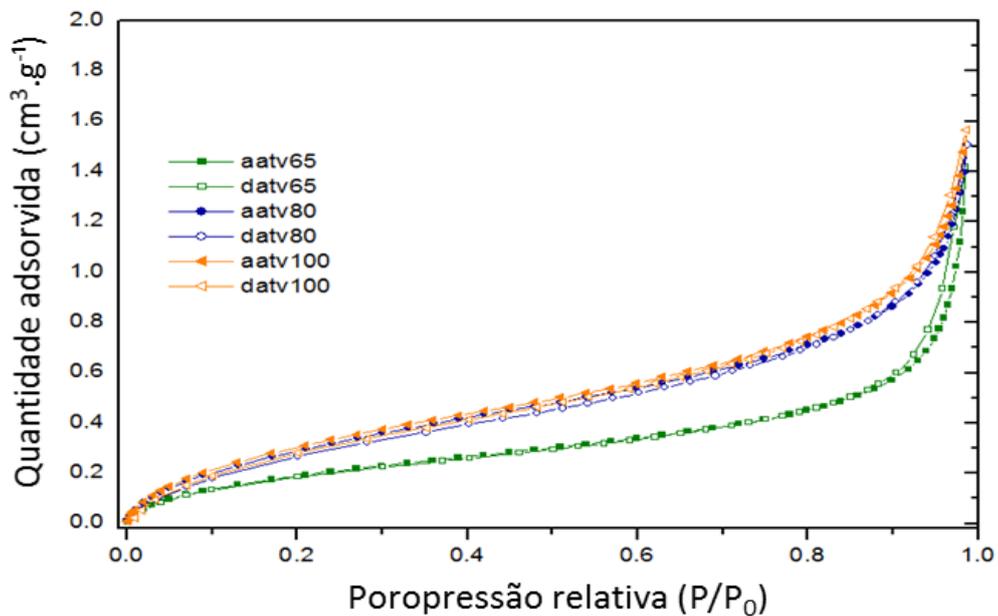


Figura 21 - Pressão de poro relativa da biosorvente ativado

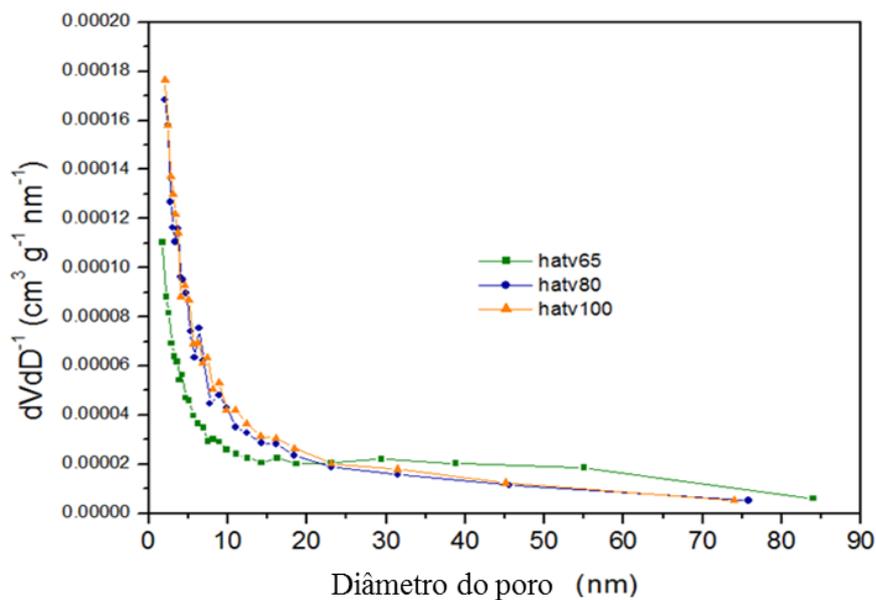


Figura 22 – Diâmetro do poro do biosorvente ativado

Os resultados Apresentados nas Figuras 21 e Figura 22 evidenciam que pouca, ou ainda, insignificante foi a mudança com relação a aérea superfície e volume de poros do adsorvente antes ou depois da ativação, ou seja, a ativação não contribuiu para um aumento de área superficial ou volume de poros, e portanto, a melhora causa na adsorção através do processo de ativação, ao compará-lo com o mesmo adsorvente “*in natura*”, são por causa de interações químicas intermoleculares de afinidade eletrônica e hidrofobicidade, mas não por aspectos físicos como volume de poros ou área superficial discordando de Percinoto *et al.* (2012).

Tabela 9 - Característica da superfície de poros do adsorvente “*in natura*” e ativado

| Amostra              | Superfície da área (m <sup>2</sup> /g) | Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g) |
|----------------------|--|-------------------------------------|
| 80# <i>in natura</i> | 1.3 ± 0.1                              | 0.0025 ± 0.0005                     |
| 80# ativado          | 1.3 ± 0.1                              | 0.0025 ± 0.0005                     |

Elaborada pelo Autor

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) exposta na Figura 23 e 24 expõem macro poros disponíveis para auxiliar o processo adsorativo desenvolvido no trabalho, tanto para o biossorvente *in natura* quanto ativado. A foto apresenta aumento de aproximadamente 3500 vezes de uma amostra após sua preparação e ativação.

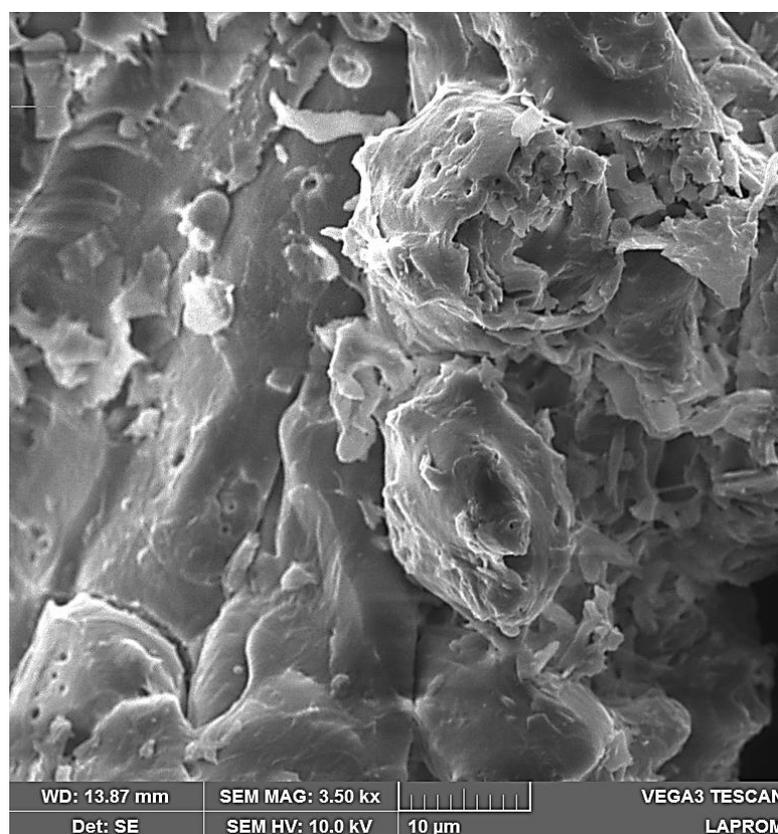


Figura 23 - MEV de Casca de Amendoim *in natura* (retido em 0,177mm)

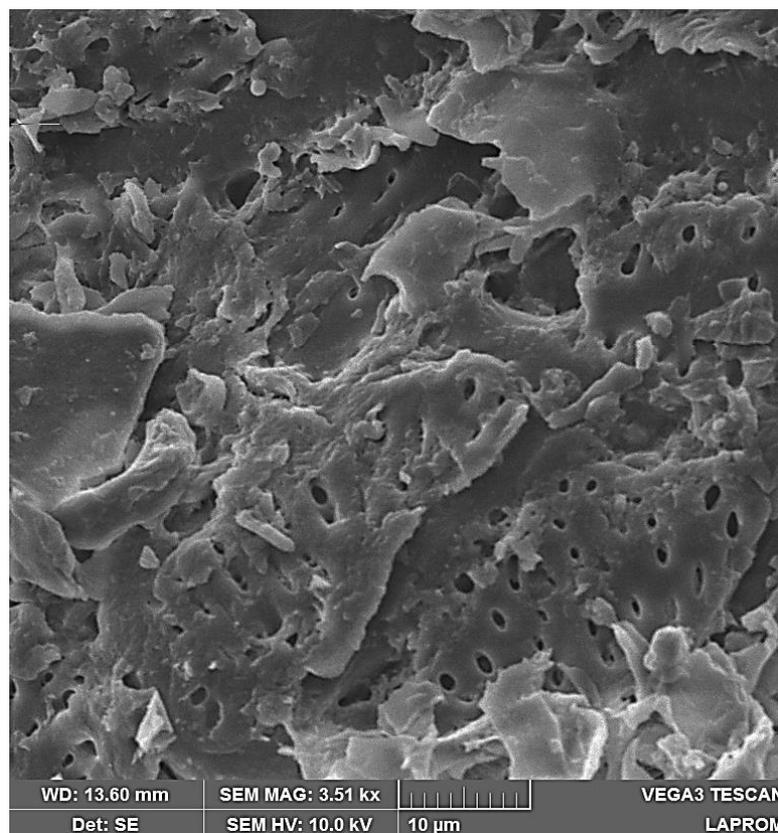


Figura 24- MEV de Casca de Amendoim ativado com NaOH (retido em 0,177mm)

As Figuras 23 e 24 podem ser comparadas pois se encontram aproximadamente à mesma ampliação da imagem microscópica. A Figura 23 com o biossorvente in natura apresenta uma “desorganização” espacial, suas fibras estão direcionadas para vários sentidos diferentes, enquanto que na Figura 24 as fibras da casca de amendoim ativada passam a apresentar um comportamento mais padronizado de suas fibras e conseqüentemente evidencia os macroporos presentes em suas estruturas.

O FTIR foi utilizado para identificação dos grupos funcionais, e também para que fosse possível compara o comportamento, ou intensificação destes grupos funcionais após a ativação do adsorvente. Através desta análise é possível verificar a presença de grupos funcionais como hidroxilas, hidrogênios, grupo metila, carbonilas, amidas, ácido carboxílico e álcool.

Essa identificação é feita através do comprimento de onda diferente emitido por cada um destes compostos. Através das Figuras 25 e 26 é possível compará-las e assumir as principais intensificações sofridas pelos grupos funcionais após a ativação, que foram a liberdade de interações e afinidades químicas entre radicais hidroxila e hidrogênio, grupo metila, carbonila e ácido carboxílico.

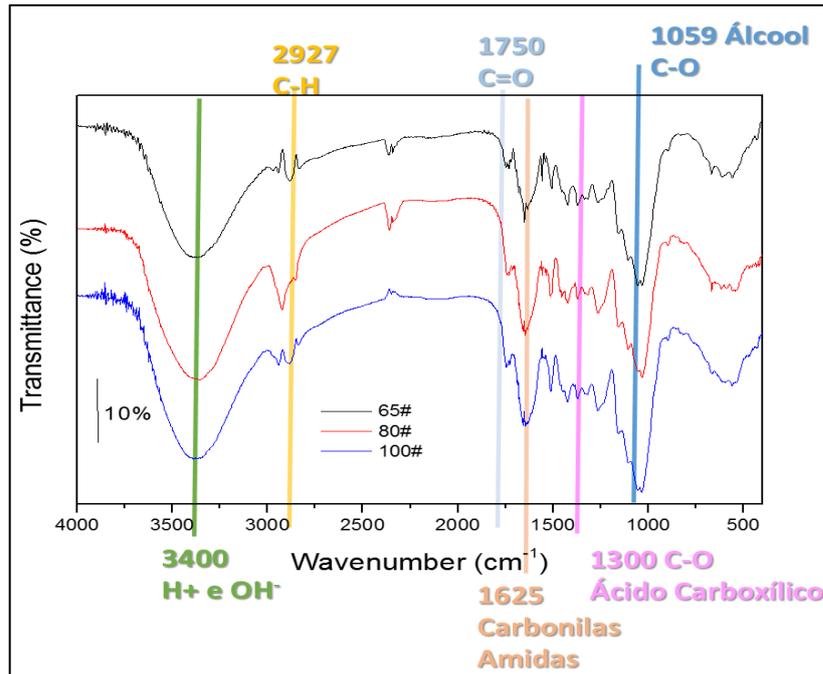


Figura 25 - Adsorvente "in natura"

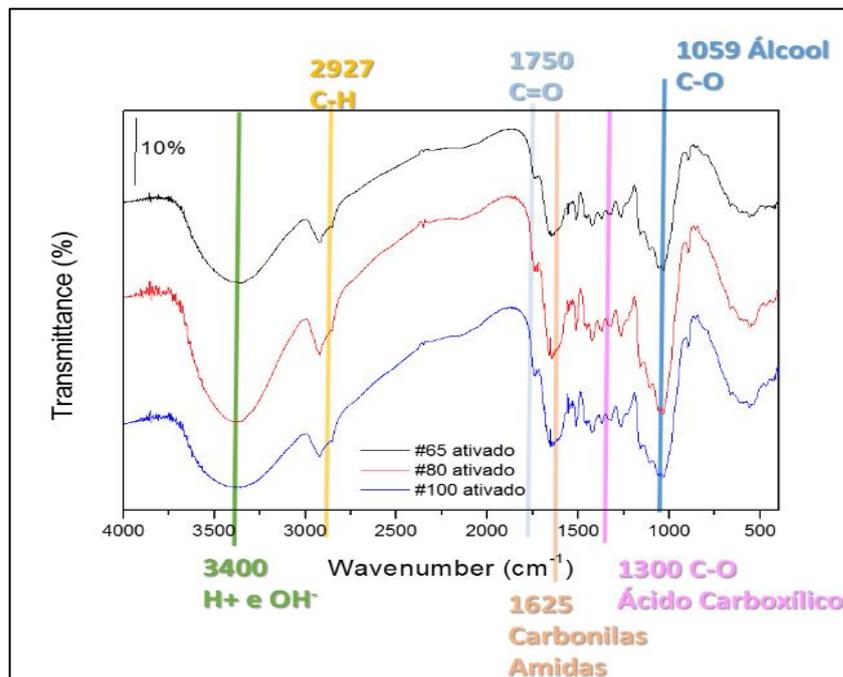


Figura 26 - Adsorvente ativado

#### 4.2 – MEV DO BIOSSORVENTE ATIVADO ANTES E APÓS ADSORÇÃO

É possível comparar as Figura 27 e a Figura 28 da casca de amendoim ativada com NaOH antes e após a adsorção e é notório a presença de bisfenol A adsorvido na superfície e



nos poros do adsorvente e que muitos dos poros que antes estavam disponíveis estão preenchidos com o BPA.

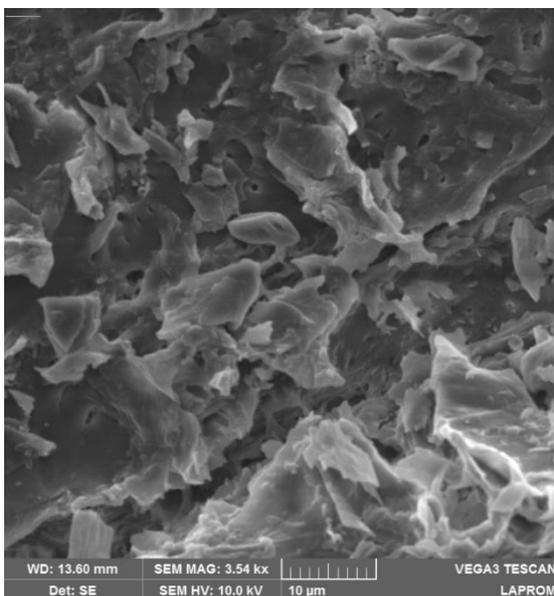


Figura 27 - MEV do biossorvente antes da adsorção

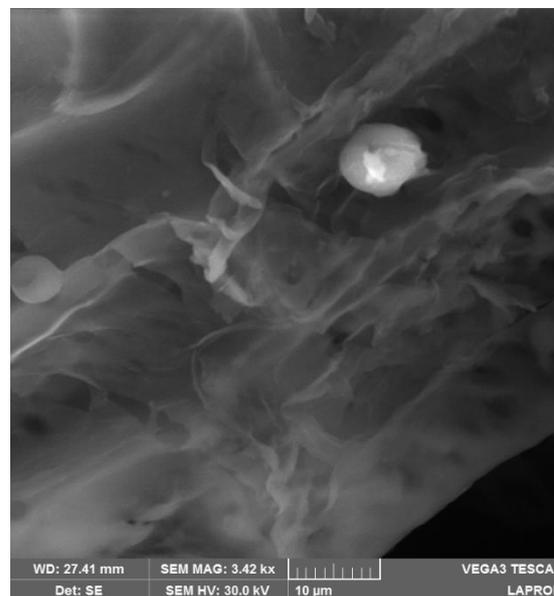


Figura 28 - MEV do biossorvente após a adsorção

#### 4.3 – ANÁLISE QUÍMICA DE ADSORÇÃO (UHPLC-Q-TOF-MS)

Os resultados dos ensaios de adsorção em todas as suas três etapas desta pesquisa (preliminar, cinética e equilíbrio) foram analisados por cromatografia de alta eficiência para avaliar quanto de BPA ainda se encontra na matriz aquática após adsorção e, posteriormente, quanto foi removido. A Figura 30 Expõe a curva analítica de BPA que foi utilizada para que o equipamento de cromatografia líquida reconhecesse as concentrações de bisfenol das amostras (alíquotas) resultantes do processo de adsorção. No equipamento foi realizado ensaios de reconhecimento do BPA em concentrações diferentes segundo sua massa molar, com auxílio da fase móvel: metanol e 0,1% de ácido fórmico, resultando na curva analítica de calibração como se observa na figura 29.

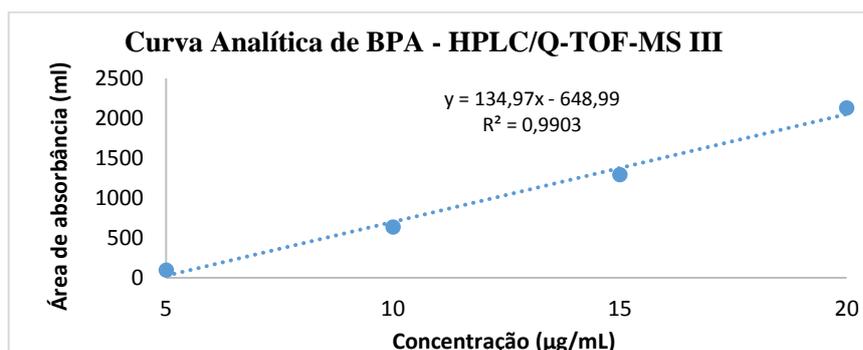


Figura 29 - Curva analítica para calibragem do UHPLC/Q-TOF-MS III

#### 4.4 – ANÁLISE PRELIMINAR

Esta análise foi realizada segundo o planejamento Doehlert para selecionar a granulometria mais adequada para o trabalho, bem como a massa ótima para o desenvolvimento das adsorções seguintes. É importante ressaltar que as análises preliminares que seguiram o planejamento Doehlert foram feitas em triplicatas como recomendado pelo método de Doehlert. Seus resultados estão expostos na Tabela 10.

*Tabela 10 - Resultados preliminares de capacidade adsorviva*

|               |      | Massa de adsorvente |      |      |      |  |
|---------------|------|---------------------|------|------|------|--|
| Granulometria | 0,3  | 0,6                 | 0,9  | 1,2  | 1,5  |  |
| 65#           |      | 1,79                |      | 1,22 |      |  |
|               |      | 1,48                |      | 1,03 |      |  |
|               |      | 1,53                |      | 1,17 |      |  |
| 80#           | 3,49 |                     | 0,68 |      | 0,99 |  |
|               | 3,69 |                     | 0,45 |      | 0,99 |  |
|               | 4,20 |                     | 0,28 |      | 0,99 |  |
| 100#          |      | 2,09                |      | 1,19 |      |  |
|               |      | 1,87                |      | 1,20 |      |  |
|               |      | 2,20                |      | 1,16 |      |  |

*Fonte Elaborada pelo Autor*

Como é possível observar na Tabela 11, a granulometria e massa que apresentaram melhor capacidade adsorviva foi sem dúvida a massa de 0,3 gramas de adsorvente com a granulometria correspondente a abertura de 80# da peneira.

*Tabela 11 - Média das triplicatas em porcentagem de remoção*

|               |              | Massa de adsorvente |       |       |              |  |
|---------------|--------------|---------------------|-------|-------|--------------|--|
| Granulometria | <b>0,3g</b>  | 0,6g                | 0,9g  | 1,2g  | 1,5g         |  |
| 65#           |              | 47,98               |       | 68,37 |              |  |
| <b>80#</b>    | <b>56,92</b> |                     | 21,05 |       | <b>74,20</b> |  |
| 100#          |              | 61,60               |       | 70,83 |              |  |

*Fonte: Elaborada pelo autor*

#### 4.5 – ENSAIOS DE CINÉTICA

A Figura 30 expõe o efeito do tempo de contato para adsorção do BPA na casca de amendoim tratada com NaOH em matriz aquática. Em todos os ensaios de cinética a concentração inicial de BPA é a mesma,  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , e que fatores como o pH (entre 5 e 6) e temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ) se mantiverem constante. O comportamento perceptível na Figura 30 é que a remoção do bisfenol A se mantém constante desde 5 minutos de adsorção até 30 minutos de realização dos experimentos e, posteriormente, ocorre um comportamento crescente a partir de 45 min até os 60 minutos de tempo de contato do processo adsorptivo. É possível observar que por volta dos 55 minutos de adsorção alcançando até 54,8% de remoção de BPA a 60 minutos a remoção chega até 60,9%. A partir dos 65 minutos de tempo de contato do biossorvente com o adsorvato começa a reduzir o percentual de remoção de BPA no processo o que indica o início do processo dessortivo. A dessorção consiste no processo reverso, onde as moléculas adsorvidas são removidas da superfície da casca de amendoim ativada com NaOH para deslizar livremente na fase fluida, isto também pode ser observado na Figura 30 a partir dos 65 minutos.

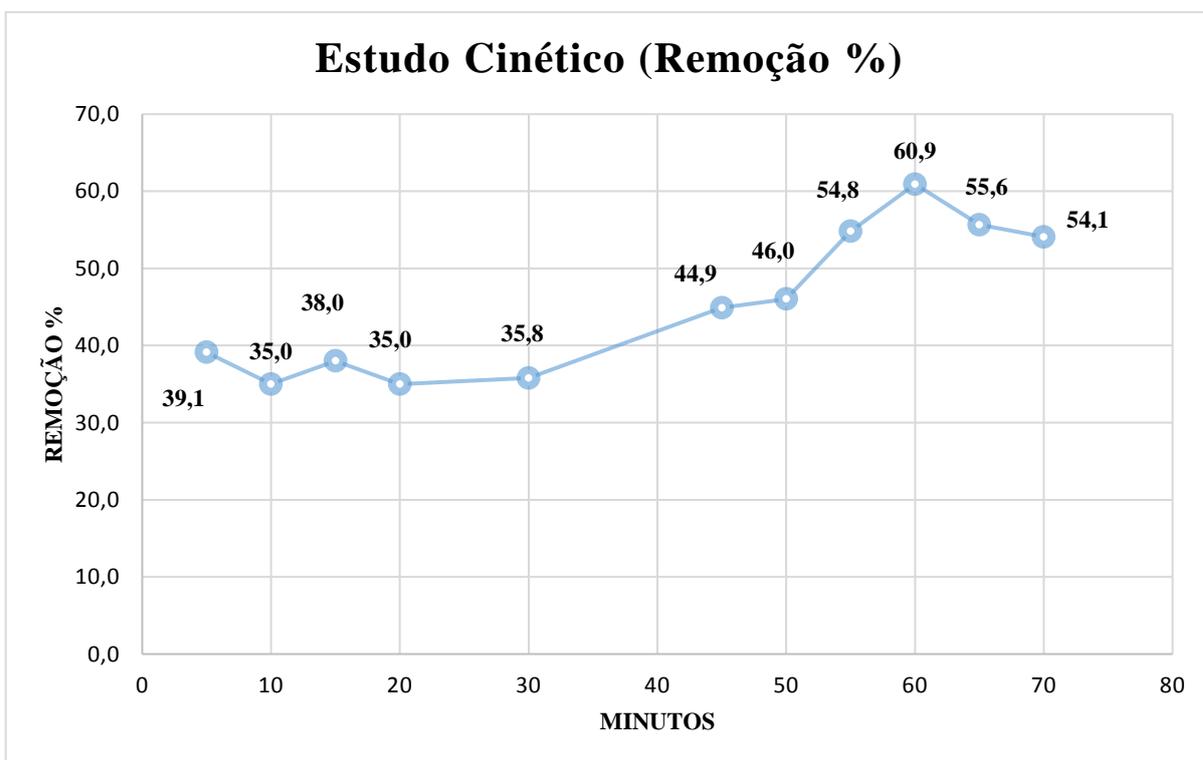


Figura 30 - % de Remoção de BPA em função do tempo de adsorção

O próprio processo dessortivo rápido evidencia que as interações das moléculas de BPA ao grupo funcional na superfície da casca de amendoim, funcionalizada com NaOH, são fracas e não são capazes de mudar a configuração química do BPA, a dessorção ocorre facilmente apenas extrapolando o tempo de contato (cinética de equilíbrio).

#### 4.6 – MODELO DE CINÉTICA

Para verificar o comportamento da adsorção do BPA na casca do amendoim ativado ao longo do tempo, e também definir o modelo mais adequado para representar os resultados experimentais e, conseqüentemente, o processo, os dados foi ajustado o modelo cinético de Avrami, pois este modelo expressa melhor os resultados apresentados na relação  $q_t$  capacidade adsortiva pelo tempo de contato como apresentado na Figura 31.

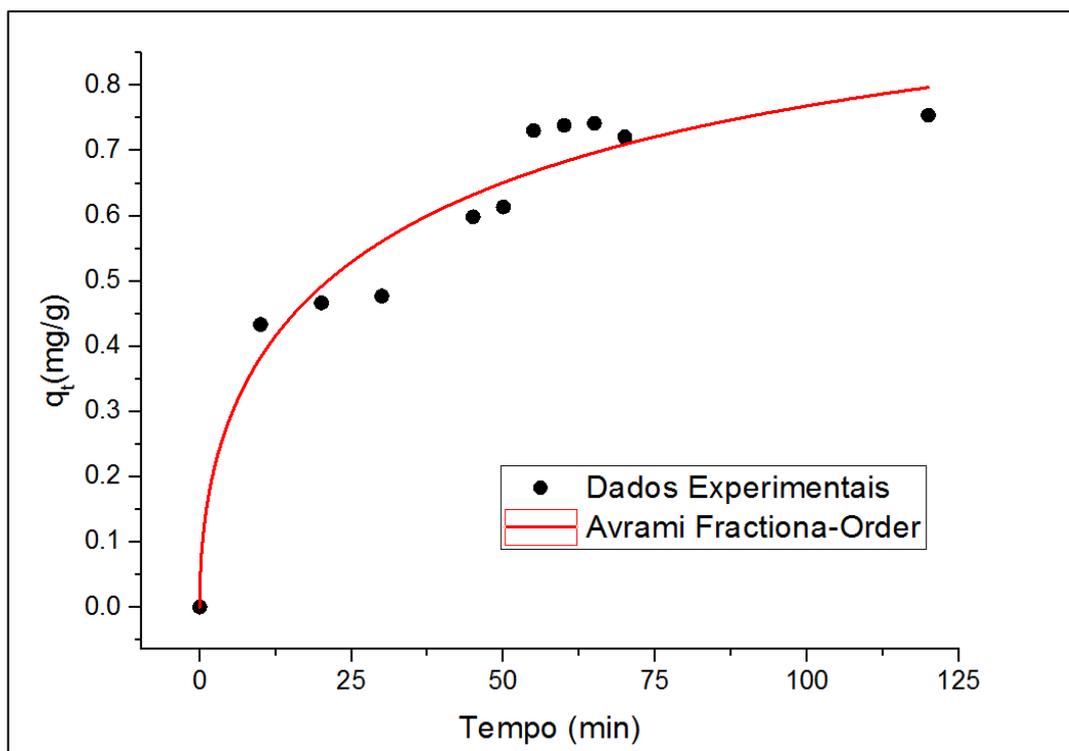


Figura 31 - Modelo Cinético de Avrami

Neste modelo o número de pontos foram dez e o grau de liberdade, a adaptação da curva em relação aos pontos foi de oito pontos. O ajuste de regressão foi de 0,94 o que indica que o modelo descreveu bem os dados experimentais expostos. A cinética de adsorção é baixa, aos 55 minutos o equilíbrio já tende a ser identificado, mas o sistema alcança o equilíbrio, de fato, aos 60 minutos.

A ideia central do modelo cinético de Avrami é que o adsorvato transpassa pelos poros do adsorvente. Ou seja, ainda que os macroporos e os pouco volume de microporos da superfície da casca de amendoim ativada são capazes de alocar o BPA, eles não são capazes de retê-lo, portanto, é possível inferir que o BPA, de fato, passa através dos poros do adsorvato.

É possível perceber através do modelo cinético (Figura 32) um comportamento crescente de capacidade adsortiva em função do tempo até aproximadamente 60 min de tempo

de contato e a partir desta etapa a tendência é se manter constante, ou estável a capacidade adsorptiva, contudo com apenas alguns minutos a mais é identificado uma pequena dessorção no comportamento cinético da adsorção de BPA em casca de amendoim ativada com NaOH. A Tabela 12 registra o ajuste feito pelo modelo de Avrami aos dados experimentais obtidos.

Tabela 12 - Valores obtidos com o ajuste do modelo de

|                                   |             |
|-----------------------------------|-------------|
| Número de pontos (contando com 0) | 11          |
| Grau de liberdade                 | 8           |
| Qui-quadrado de Pearson           | 0,003       |
| Soma residual dos quadrados       | 0,024       |
| Ajuste ao R <sup>2</sup>          | 0,941       |
| Status de ajuste                  | Com Sucesso |

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do software Origin®

#### 4.7 – AVALIAÇÃO DE EQUILÍBRIO

A isoterma de equilíbrio foi realizada a 25°C e correlaciona a capacidade adsorptiva da casca do amendoim tratada com NaOH com diferentes concentrações de bisfenol A. A inclinação ascendente da curva indica uma boa eficiência, ou seja, a adsorção ocorre de maneira favorável.

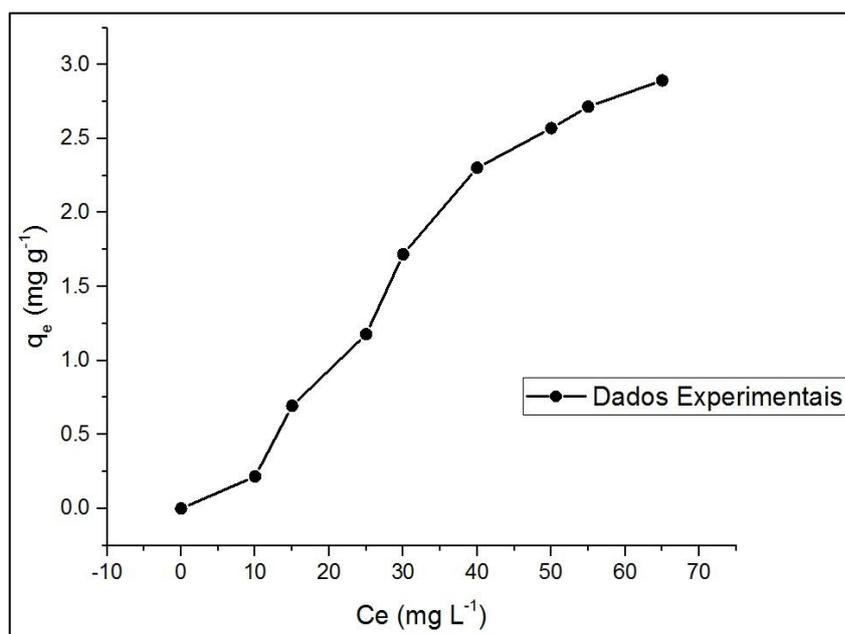


Figura 32 – Isoterma de adsorção. Elaborada pelo autor com auxílio do software Origin®

É possível realizar uma comparação entre os resultados alcançados (Figura 32) com dados apresentados por Santos (2018) exposto na Figura 33, que também avaliou a remoção de

BPA utilizando casca de amendoim, mas sem ativação. É possível afirmar então que através da comparação que a ativação favoreceu os resultados deste trabalho, uma observação que se faz é quanto o comportamento da curva. A curva obtida na adsorção com casca de amendoim ativada com NaOH foi ainda mais favorável do que o mesmo biossorvente in natura.

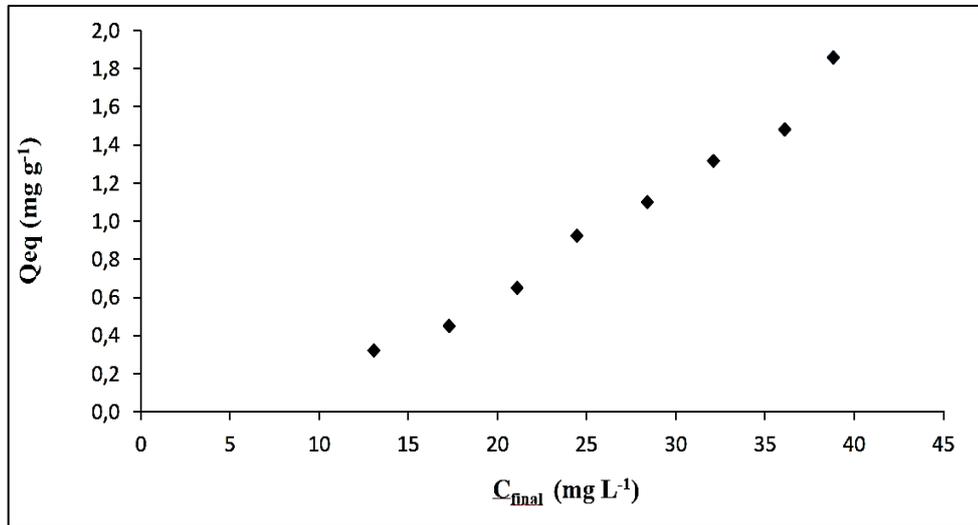


Figura 33 - Isoterma de adsorção biossorvente in natura SANTOS, 2018)

Como averiguado na Figura 33 e Figura 34 os resultados de Santos (2018) formam uma isoterma linear, a qual se caracteriza pela proporcionalidade entre da massa de BPA retida por unidade de massa do biossorvente (*in natura*) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Por outro lado, a isoterma de adsorção obtida neste trabalho (Figura 32) indica uma isoterma favorável como pode se constatar através da Figura 34. Este tipo de isoterma se caracteriza por indicar que a massa do BPA retida por unidade de massa do biossorvente ativado é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato em fase líquida.

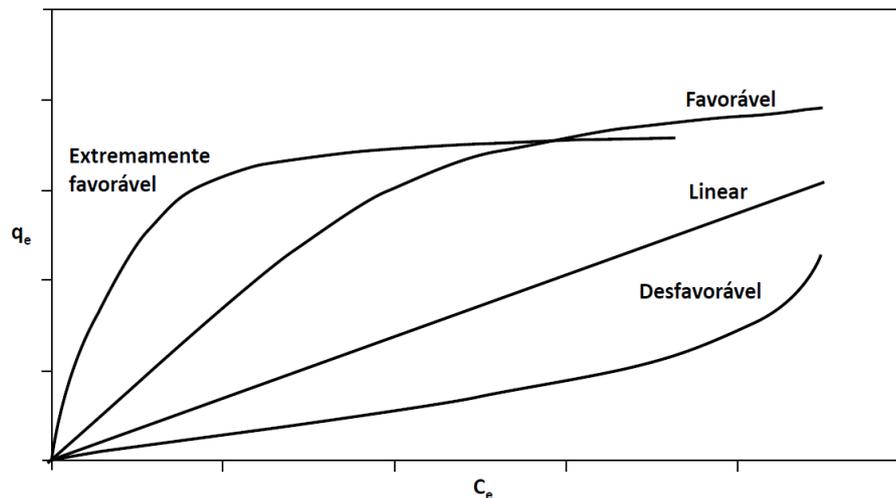


Figura 34 - Formas possíveis de isoterma de adsorção (Moreira, 2008)

#### 4.8 – ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

O modelo de Freundlich se apresentou com boa adequação aos dados experimentais obtidos pela relação capacidade adsortiva da casca do amendoim ativado com NaOH com a concentração inicial variada da solução de BPA. O coeficiente de regressão linear foi de 0,94, utilizando 11 pontos experimentais sendo o seu grau de liberdade de 10. É exposto na Figura 35 a juste do modelo de Freundlich aos dados experimentais estudados neste trabalho.

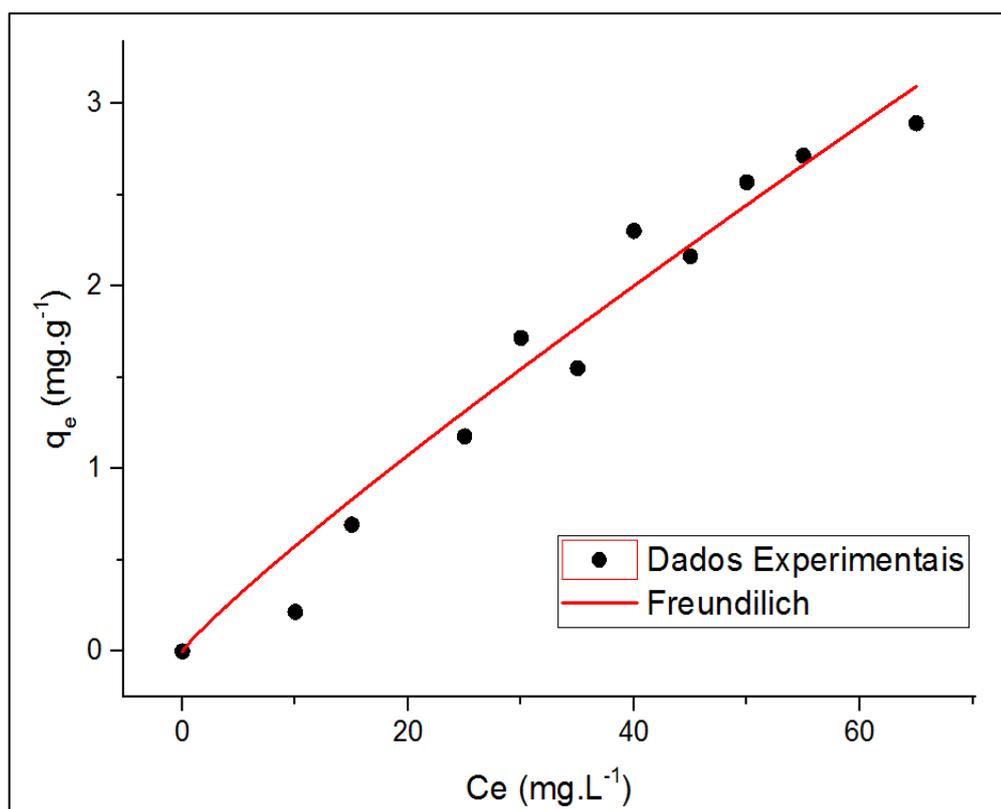


Figura 35- Modelo de Freundlich

Os valores da adequação do modelo de Freundlich aos dados experimentais obtidos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores obtidos com o ajuste do modelo de Freundlich

|                                   |             |
|-----------------------------------|-------------|
| Número de pontos (contando com 0) | 12          |
| Grau de liberdade                 | 10          |
| Qui-quadrado de Pearson           | 0,051       |
| Soma residual dos quadrados       | 0,516       |
| Ajuste ao R <sup>2</sup>          | 0,944       |
| Status de ajuste                  | Com Sucesso |

Elaborada pelo autor com auxílio do software Origin<sup>®</sup>

A modelagem da isoterma aplicada de Langmuir aos dados experimentais também apresentaram boa adequação. O coeficiente de regressão foi de 0,94, utilizando-se 11 pontos experimentais e o grau de liberdade do modelo foi de 10, o que indica um bom tangenciamento e consideração pela grande maioria dos pontos plotados no gráfico. Este modelo apresentado na Figura 36 também correlaciona a variação de concentração de BPA com capacidade adsorptiva por grama de adsorvente.

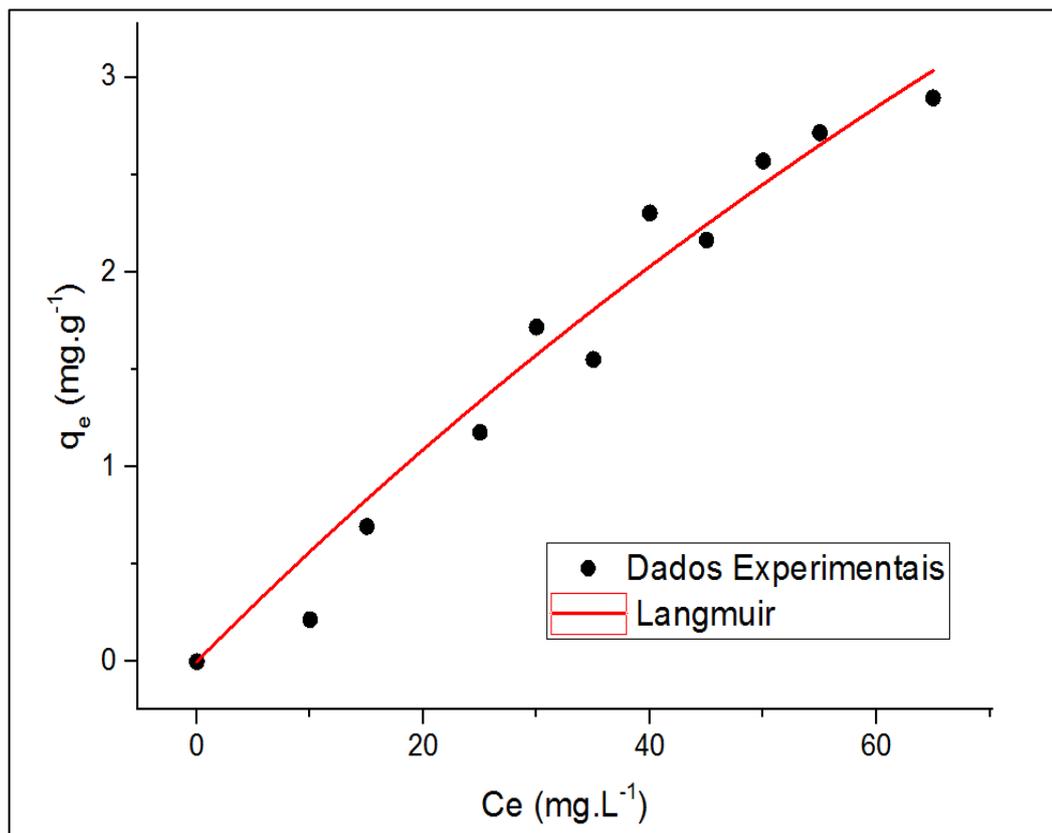


Figura 36 - Modelo de Langmuir

Os valores da adequação do modelo de Langmuir aos dados experimentais obtidos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores obtidos com o ajuste do modelo de Langmuir

|                                   |             |
|-----------------------------------|-------------|
| Número de pontos (contando com 0) | 12          |
| Grau de liberdade                 | 10          |
| Qui-quadrado de Pearson           | 0,048       |
| Soma residual dos quadrados       | 0,478       |
| Ajuste ao R <sup>2</sup>          | 0,948       |
| Status de ajuste                  | Com Sucesso |

Elaborada pelo autor com auxílio do software Origin®



#### 4. 10 – TERMOBALANÇA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

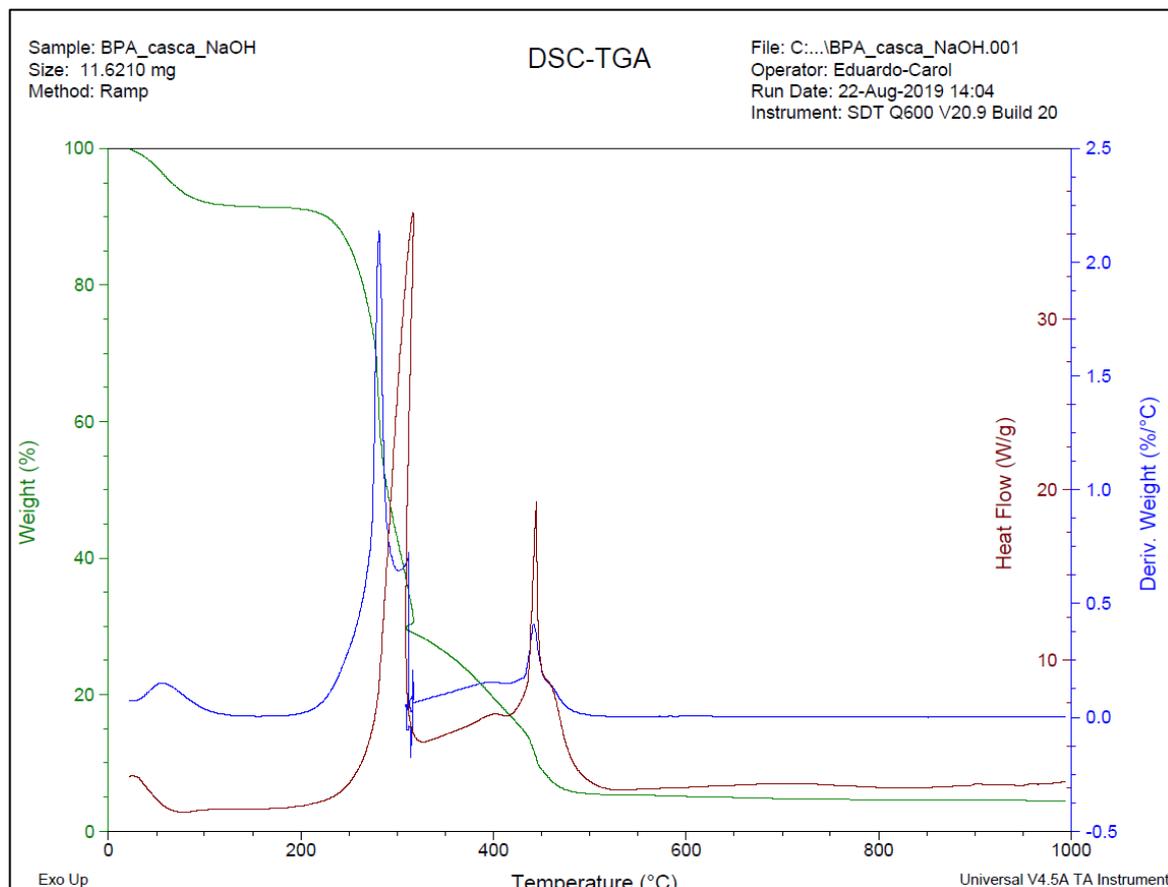


Figura 37 - Resultado da análise de termo calorimétrica

O Elevado aproveitamento energético é resultante de fatores como a baixa umidade do adsorvente (12,36%), uma vez que a presença da água varia inversamente ao poder calorífico. Segundo Cortez *et al.* (2008) o teor de umidade inferior a 25% já torna o material adequado à combustão. O baixíssimo teor de cinza é outro fator que justifica o elevado aproveitamento energético expresso na Figura 37, já que quanto menor o teor de cinzas mais positivos são os efeitos sobre o poder calorífico da biomassa e menor a porcentagem de impurezas existentes no combustível.

A DTG (curva termogravimétrica derivada) expressa na Figura 37 em azul expõe em qual temperatura ocorre mais perda de massa e, conseqüentemente, maior produção de calor. Ou seja, A DTG é responsável por deixar mais nítido o gráfico, para que seja possível a identificação de diferentes etapas de degradação da massa do adsorvente em função da temperatura.

O valor do poder calorífico também foi obtido através a partir das curvas termogravimétricas, integrando os picos de calor como apresentado na Figura 38.

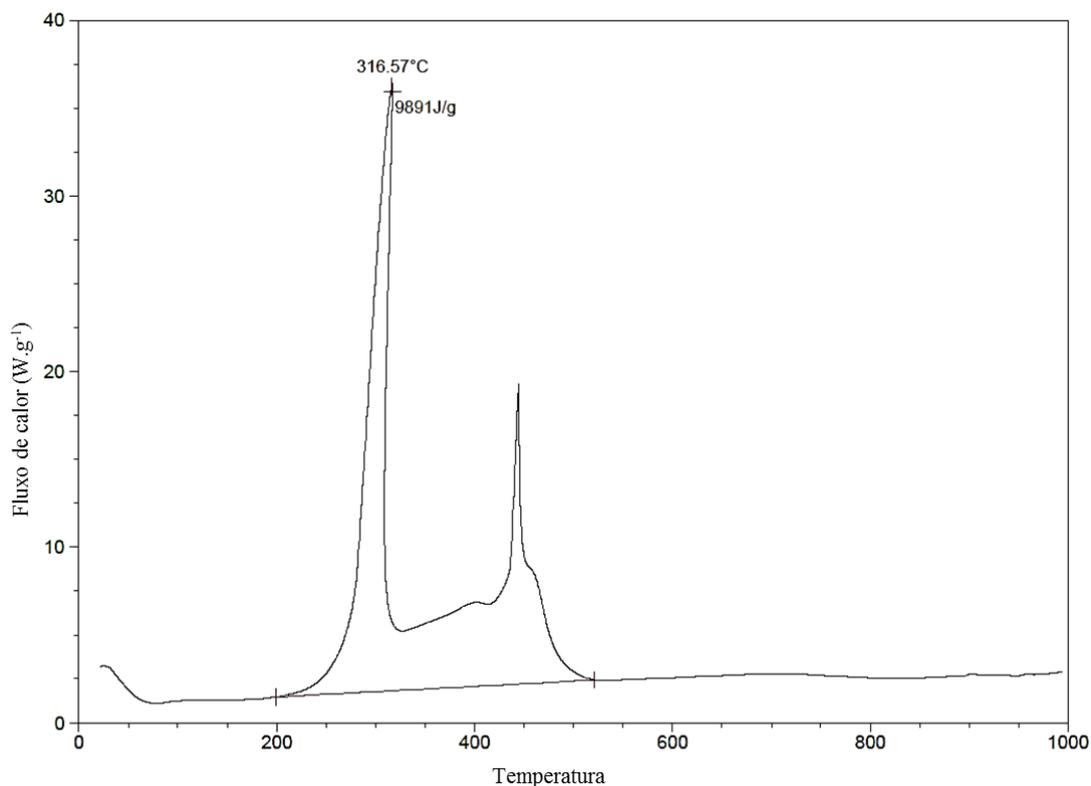


Figura 38 - Fluxo calorífico durante o processo de combustão

Como observado na Figura 38, a combustão da casca de amendoim ativada com NaOH juntamente com o bisfenol A retido nesta biomassa ocorre em dois momentos, o primeiro evento ocorre sob temperatura de 316,57°C e o segundo sob 444,27° C apresentando uma liberação de energia de combustão máxima de 9881 J.g<sup>-1</sup>. Isto significa que o pico máximo de energia libera no primeiro momento foi de 2364,01 Kcal.Kg<sup>-1</sup>, portanto, este resíduo sólido da adsorção apresenta um poder calorífico admissível, quando comparado ao poder calorífico dos resíduos da madeira utilizados na geração de energia térmica, que segundo Quirino *et al.* (2004), é de 4.524 kcal.kg<sup>-1</sup>. Por isso, a sugestão para a destinação ambientalmente adequada da casca de amendoim ativada com NaOH contendo moléculas de BPA é a combustão, produção energética.

## 5 – CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a bioadsorção de Bisfenol A na casca de amendoim ativado com NaOH como um processo eficiente e o adsorvente apresentou uma boa capacidade de remoção de BPA. Foram empregadas as técnicas de adsorção química, fazendo uso dos resíduos agrícolas da indústria do amendoim como insumo para solucionar uma problemática que vem

se intensificando ao redor do mundo: a remoção de contaminante emergente. Neste caso específico a remoção de BPA em matriz aquática.

A adsorção do BPA sobre a superfície da casca de amendoim ativada é uma adsorção sólido-líquido, havendo transferência de massa dos componentes contidos na massa líquida para as superfícies da partícula adsorvente. Portanto, pode-se afirmar que a adsorção química é predominante na adsorção de BPA em casca de amendoim modificada com NaOH, contudo, não há uma mudança na configuração química do adsorbato, e por isso esta quimissorção é classificada como localizada, uma vez que não acontece ao longo de toda a superfície do adsorvente, mas sim por meio de forças de atração intermoleculares de BPA ao grupo funcional em sítios adsorptivos que possuem afinidade com o adsorbato.

O BPA é um polunete polar capaz de criando novas interações intermoleculares, conectando fracamente a molécula do BPA ao sítio de adsorção da casca do amendoim ativada. Essa afinidade entre os oxigênios das hidroxilas do BPA e os sítios de adsorção da superfície da casca de amendoim influenciam diretamente na qualidade do processo adsorptivo estudado. É a diferença de atração de forças intermoleculares entre o fluido e o sólido que faz da adsorção um processo de sucesso. Na aplicação deste trabalho a adsorção é facilitada porque a adsorbato (BPA) não possui afinidade significativa com a água.

A caracterização de FTIR foi essencial para evidenciar a intensificação dos grupos funcionais presentes na casca do amendoim antes e depois da ativação com NaOH. Portanto, este estudo comprovou o potencial da casca de amendoim como biossorvente que tem sua capacidade adsorptiva intensificada através do tratamento com NaOH para a remoção do Bisfenol A contido na água demonstrando-se uma nova tecnologia química verde sendo uma boa alternativa.

O estudo das variáveis influentes no processo consistiu na etapa de otimização do processo adsorptivo do biossorvente para a obtenção dos melhores resultados da técnica empregada (matriz Doehlert). Nesta etapa, ao utilizar uma massa de 1,5g do biossorvente ativado foi possível alcançar uma remoção de até 74,2%, ainda que a capacidade adsorptiva foi de apenas 0,99 miligramas de BPA por grama de casca de amendoim ativado utilizado na adsorção. Por outro lado, através da otimização das variáveis do processo adsorptivo o percentual de remoção alcançou o valor de 60,9% para uma capacidade adsorptiva de 3,79 miligramas de BPA por gramas de casca de amendoim ativada com NaOH, o que significa um melhor aproveitamento da biomassa.

Em temperatura ambiente (25°C) e pH não modelado entre 5 e 6, os fatores de operação ótimos para este processo adsorptivo foram: 60 minutos de tempo de contato; 0,3 gramas de casca de amendoim ativada (relação de 10g de adsorvente para uma solução de 250ml 0,1 M NaOH); granulometria das partículas do adsorvente retida em peneiras de 0,177mm.

Outra forma de comprovar a eficiência do processo de tratamento do biossorvente com NaOH é através dos resultados obtidos por Santos (2018), que estudou este processo adsorptivo com casca de amendoim *in natura*. Notou-se que por meio das isoterma de equilíbrio a adsorção que utiliza a casca de amendoim *in natura* apresentou um comportamento linear, enquanto que a adsorção que fez da casca de amendoim ativada com NaOH mostrou favorável, este favorecimento indica que massa de BPA retida por unidade de massa do biossorvente ativado é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato em fase líquida

O estudo cinético do processo adsorptivo comprova a fraca interação entre a casca de amendoim ativada e o BPA, já que facilmente se desprende e pode resultar na dessorção quando o tempo de contato, ou seja, o processo adsorptivo perde o equilíbrio a partir de pequenos excessos de tempo de contato. Por isso, a isoterma de Avrami descreveu bem o comportamento experimental, já que sua principal característica é admitir que o adsorvato (BPA) passa através dos poros, permitindo a dessorção dependendo do tempo de contato do adsorvente com o adsorvato.

O fato de que o processo de adsorção pôde ser bem descrito por ambos os modelos matemáticos de isoterma (Freundlich e a Langmuir) significa que na aplicação deste trabalho os tipos de sistema adsorptivo não são independentes, mas sim complementares, este comportamento indica que na adsorção de BPA em casca de amendoim, modificada com NaOH, sofre tanto fisissorção quanto quimissorção. Contudo, a adsorção química é mais facilmente identificada neste estudo, uma vez que se evidencia características desfavoráveis à fisissorção como a área superficial limitada e o baixo volume de poros. Por outro lado, os significativos resultados obtidos neste trabalho evidencia que a quimissorção governa este sistema adsorptivo, com contribuição de fatores-chave como a boa hidrofobicidade tanto do BPA quanto do adsorvente (casca do amendoim ativado).

Quanto a destinação final adequada do resíduo sólido da adsorção sugerida é a geração de energia através da combustão, visto que o resíduo da adsorção apresenta admissível poder calorífico de 2.364,01 Kcal Kg<sup>-1</sup>, como previsto por comparação com outras biomassas em geral, que emprega utilidade e aproveitamento do resíduo proveniente da indústria agrícola.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, S. *et al.* *Bisphenol A: Food Exposure and Impact on Human Health*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 17, n. 6, p. 1503-1517, 2018.
- ANVISA. Anvisa proíbe Bisfenol A em mamadeiras. Imprensa-Anvisa. 2011. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em: 14 jun. 2019.
- ARAÚJO, P. W.; BRERETON, R. G. *Experimental design II. Optimization*. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, v. 15, n. 2, p. 63-70, 1996.
- ARNICH, N., CANIVENC-LAVIER, M. C., KOLF-CLAUW, M., COFFIGNY, H., CRAVEDI, J. P., GROB, K., & NESSLANY, F. *Conclusions of the French Food Safety Agency on the toxicity of bisphenol A*. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 271–275. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8289: Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas - Método de ensaio. Rio de Janeiro, p. 4. 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8290: Carvão mineral - Determinação do teor de materiais voláteis - Método de ensaio. Rio de Janeiro, p. 3. 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8292: Preparação de amostra de carvão mineral para análise e ensaios - Procedimento. Rio de Janeiro, p. 13. 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8293: Carvão mineral - Determinação de umidade. Rio de Janeiro, p. 4. 1983.
- AZZINI, A.; GODOY, I.; GERIN, M. Dimensões das fibras da casca do amendoim. *Bragantia*, v. 42, n. 1, p. 267-270, 1983. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/brag/v42n1/27.pdf>. Acesso 01 set. 2019.
- BAIRD, C. *Química ambiental*. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 622p. 2002.
- BALLESTEROS-GÓMEZ, A.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. *Analytical methods for the determination of bisphenol A in food*. *Journal of chromatography A*, v. 1216, p. 449-469, 2009.
- BARRIOS-ESTRADA, C., ROSTRO-ALANIS, M. J., MUÑOZ-GUTIERREZ, B. D., IQBAL, H. M. N., KANNAN, S., PARRA-SALDÍVAR, R. *Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review*. *Science of the Total Environment*. 612, Vols. 1516–1531, 2018.

BEZERRA, M. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, v. 79, n. 5, p. 965-977, 2008.

BIANCHIN, J. N. et al. Otimização multivariada e aplicação do sorvente SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Eclética Química*, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 25-32, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/eq/v33n4/v33n4a03.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2019.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, São Paulo, v.30 n.3, maio/jun 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/26.pdf>. Acesso 20 de julho de 2009.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. Endocrine disrupter in wastewater and sludge treatment processes. Boca Raton: CRC, 295p. 2003.

BOUDET, A. M.; KAJITA, S.; GRIMA-PETTENATI, G.; GOFFNER, D. *Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. TRENDS in Plant Science*, v. 8, n. 12, p. 576-581, 2003.

BROWN, T. L.; LEMAY JUNIOR, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. *Química, a ciência central*. 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 972 p. 2005.

CADOGAN, D. F.; HOWICK, C. j.; *Plasticizers: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2010.

CARDOSO, N. F. Adsorção de Corantes Têxteis Utilizando Biossorventes Alternativos. Dissertação mestrado. PPG-Química-UFRGS, Porto Alegre-RS, 2012.

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

CORTEZ, A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. *Biomassa para energia*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. Disponível em: <https://www.nipe.unicamp.br/docs/publicacoes/inte-biomassa-energia070814.pdf>. Acessado em 19/08/2019.

CRINI, G. *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>. Acesso em: 09 set. 2019.

DAL MAGRO, R. Remoção de bisfenol A de águas contaminadas através de processos de separação por membranas e de sorção. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: departamento de engenharia química, 2013.

DEMIRBAS, A. A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, p. 220, 2008.

Demir, H.; Top, A.; Balköse, D.; Ülkü, S. *Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers*. *Journal of Hazardous Materials.*, 153: 389-394. 2008b.

DIAS, J. M. C.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, J. D. R.; DIAS, P. F. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais: Embrapa Agroenergia, Brasília, DF, 2012.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11591108>>. Acesso em: 24 set. 2013.

EFSA CEF PANEL (EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids). *Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs: Executive summary*. The EFSA Journal, 23 pp. 2015.

ERKEKOGLU, Pinar; KOCER-GUMUSEL, Belma. *Bisphenol A Exposure and Health Risks*. 1. ed. InTechOpen. Rijeka, Croácia. 2017.

FDA. Bisphenol A (BPA): Use in Food Contact Application. U.S. Food and Drug Administration. Disponível em: <<https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/bisphenol-bpa-use-food-contact-application>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

FREITAS, JULIANA V. Avaliação de adsorventes obtidos a partir de resíduos agroindustriais para a remoção dos inibidores gerados no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2018.

GEENS, T., AERTS, D., BERTHOT, C., BOURGUIGNON, J. P., GOEYENS, L., LECOMTE, P., & VAN LOCO, J. *A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A*. *Food and Chemical Toxicology*, pág. 3725–3740. 2012.

GONZÁLEZ-PARRA, E. *et al. Bisphenol A in Chronic Kidney Disease. International Journal of Nephrology*, v. 2013, p. 1-9, 2013.

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

GROSSI, c. contribuição ao estudo comparativo da bioadsorção de níquel e cobalto utilizando a bactéria *r.erythropolis* e casca de banana com diferentes tipos de ativação. Pontifícia universidade católica. Rio de janeiro, 2017.

GUPTA, Rajesh; LEE, Y. *Pretreatment of corn stover and hybrid poplar by sodium hydroxide and hydrogen peroxide*. Biotechnology Progress, v. 26, n. 4, p. 1180-1186, 2010. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/btpr.405>. Acesso em: 15 maio 2019.

GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007. Disponível em: [http://www.tede.ufop.br/tde\\_arquivos](http://www.tede.ufop.br/tde_arquivos). Acesso em: 16 jul. 2019.

HSDB. Bisphenol A - National Library of Medicine HSDB Database. Toxnet.nlm.nih.gov. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov>. Acesso em: 23 fev. 2019.

IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pnsb/tabelas>. Acesso em: 6 jul. 2019.

JESUS, F.W.A. Obtenção de adsorventes a partir de sementes de goiaba (*Psidium guajava L.*) oriundas de resíduo da agroindústria. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, 80p. 2012.

KURNIAWAN, TONNI. A, CHAN, GILBERT YLO, WAI-HUNG et al. Comparison of Low-Cost Adsorbents for Treating Wastewater Laden with Heavy Metals. *Science of The Total Environment*, v. 366, n. 2-3, p. 409-426, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896970500728X>. Acesso em: 24 abr. 2019.

LOPES, E. C. N., ANJOS F. S. C., VIEIRA E. F. S., Cestari A. R. *An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 263: 542-547. 2003.

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

SAVASTANO JÚNIOR, H. Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo. 144 f. Tese (Livre-Docência em



Materiais e Componentes de Construção) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

MICHAŁOWICZ, J. *Bisphenol A: Sources, toxicity and biotransformation*. Environmental Toxicology and Pharmacology, pág. 738–758. 2014.

MOREIRA, Danna R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.

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. Disponível em: [http://www.teses.ufc.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=1383](http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383).

Acesso em: 2 jul. 2019.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NDAZI, B. S.; KARLSSON, S.; TESH, J. V.; NYAHUMWA, C. W. *Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 925–935, 2007.

NECHAR, M.; MOLINA, M.F.M.; RODRIGUEZ, L.C.; SENDRA, J.M.B. *The application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables in solid phase spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta, v. 316, p. 185 – 193, 1995.

NOVAES, C. *et al.* Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 3, 2017.

OLIVEIRA, A. O. L.; PACHECO, C. S. V. P.; FERREIRA, A. N.; SILVA, T. S.; NASCIMENTO, G. S.; SANTANA, N. B.; PIRES, A. J. V.; FRANCO, M. Redução dos teores de hemicelulose, celulose e lignina da casca de amendoim através da fermentação em estado sólido. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 33ª Reunião anual da sociedade brasileira de química. Águas de Lindóia, SP, 2010.

OLIVEIRA, C. R. Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

PERCINOTO, G. P.; NAVACCH, M. F. P.; DANESI, E. D. G.; COUTO, G. G. Caracterização da superfície de cascas de amendoim para uso como biomateriais adsorventes de azul de metileno. 35ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, SP, 2012.

PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

QUINTANA, J.B.; RODIL, R.; REEMTSMA, T.; GARCÍA- LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I. *Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air. Part II: analytical methodology. Trends Analytical Chemistry*, v. 27, p. 904–915, 2008.

Quirino, W. F., Vale, A. T., Andrade, A. P. A., Abreu, V. L. S., & Azevedo, A. C. S. (2014). Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. *Biomassa & Energia*, 1(2), 173–182. Ribaski, J. (2009). As vantagens dos Sistemas Agroflorestais. *Cultivar*, 27 nov. Disponível em: <http://www.grupo.culti.var.com.br/noticias/artigo-as-vantagens-dos-sistemas-agroflorestais>. Acesso em: 21 mar. 2019.

QUIRÓS, A. *et al. Food contamination by packaging*. 1. ed. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2019.

RIBEIRO, Edna; LADEIRA, Carina; VIEGAS, Susana. *Occupational Exposure to Bisphenol A (BPA): A Reality That Still Needs to Be Unveiled*. *Toxics*, v. 5, n. 3, p. 22, 2017. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5634705/>. Acesso em: 21 abr. 2019.

SANTOS, A.H., RODRIGUES, C. O. Aspectos Ambientais de Desreguladores Endócrinos Estrogênicos em Recursos Hídricos. Porto Alegre : 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2016.

SANTOS, A. H. Avaliação da remoção de Bisfenol-A em matriz aquática através de adsorção em casca de *Arachis hypogaea L.* Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/198296>. Acesso em 01 de agosto 2019.

SIROKY, J.; BLACKBURN, R. S.; BECHTOLD, T., TAYLOR, J.; WHITE, P. *Alkali treatment of cellulose II fibres and effect on dye sorption. Carbohydrate Polymers*. 84, 299–307, 2011.

SLEJKO, F. L. *Adsorption Technology: A step by step approach to process evaluation and applications*. Marcel Dekker, New York. 1985.

SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. *Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. *Microchemical Journal*, V. 96, p. 92-98, 2010.

STAPLES, CHARLES A.; DORN, PHILIP B.; KLECKA, GARY M.; O'BLOCK, Sondra T.; HARRIS, Lynne R. *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*. *Chemosphere*, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653597101333?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jan. 2019.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Chemical Equilibria and rates in natural waters*. *Aquatic Chemistry*. 3º ed. John Wiley & Sons, Inc, New York, p. 1022, 1996.

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

USEPA, 1997; *Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis, U.S. Environmental Protection Agency, Report n. EPA/630/R-96/012*, Washington D. C, 1997.

TURSI, A.; CHATZISYMEON, E.; CHIDICHIMO, F.; BENEDUCI, A.; CHIDICHIMO, G. *Removal of Endocrine Disrupting Chemicals from Water: Adsorption of Bisphenol-A by Biobased Hydrophobic Functionalized Cellulose*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 15, n. 11, p. 2419, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/15/11/2419/htm>. Acesso em: 19 abr. 2019.

VADIVELOO, J.; NURFARIZA, B.; FADEL, J. G. *Nutritional improvement of rice husks*. *Animal Feed Science and Technology*, 151, 299–305, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for Drinking-water Quality*. Tradução. 1. ed. *Genova: World Health Organization*, 2008. Acessado em 05 agosto 2019. Disponível em: [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/fulltext.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf).

ZIELINSKA, M.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; WOJNOWSKA-BARYLA, I. *Bisphenol a removal from water and wastewater*. 1. ed. SPRINGER. Cham, Suíça, 2019.