

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Remoção de bisfenol-A por adsorção

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nathalia Krummenauer Haro

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Remoção de bisfenol-A por adsorção

Nathalia Kruppenauer Haro

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química

Área de concentração: Fenômenos de
Transporte e Operações Unitárias

Orientador:
Prof^ª. Dr^ª. Liliana Amaral Féris

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a *Dissertação Remoção de bisfenol-A por adsorção*, elaborada por Nathalia Krummenauer Haro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Elvis Carissimi

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e meu irmão por todo o amor e amizade que me dedicaram, pelos valiosos ensinamentos, incentivos e apoio incondicional. Este trabalho é dedicado a vocês.

Ao Gabriel, meu marido, agradeço o apoio incondicional e a dedicação de todos os momentos, fundamentais no meu dia-dia.

À minha cunhada, Daniele, obrigada por sempre torcer por mim.

Agradeço à minha família e à família do meu marido. Todos torceram muito durante a minha trajetória no mestrado

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários, pela completa estrutura oferecida na qualidade de recursos e serviços.

Um especial agradecimento à professora Liliana Amaral Féris pela orientação, pela confiança no meu trabalho, pelo incentivo constante e principalmente pela amizade e carinho.

Aos colegas do LASOP pelas contribuições técnicas, companheirismo e ambiente de trabalho.

Resumo

O bisfenol-A (BPA), um monômero usado na fabricação de resinas epóxi e de plásticos de policarbonato, é considerado um potente desregulador endócrino que provoca diversas doenças. O objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de BPA, de soluções aquosas através da técnica de adsorção em batelada e em processo contínuo. Também foi investigada a capacidade de regeneração do sorvente utilizado nos testes em batelada. Para isso, foram testados diferentes adsorventes (zeólita em pó e granular modificada com quitosana, zeólita sódica e carvão ativado granular), a fim de determinar qual apresentaria maiores índices de remoção de BPA. Posteriormente foram realizados ensaios de sorção com o sólido escolhido objetivando encontrar as condições mais adequadas de processo considerando os parâmetros de pH, tempo de residência, concentração de sólido sorvente. Ainda, isotermas de equilíbrio para este sistema foram construídas. A adsorção em leito fixo foi avaliada em experimentos via planta piloto de adsorção, segundo a influência de três variáveis: efeito da massa de adsorvente utilizada (5g e 10g), vazão de alimentação ($15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e concentração inicial ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Na regeneração do carvão ativado saturado com BPA, empregaram-se como solventes acetona, n-pentano e diclorometano e também foi utilizada a técnica de ultrassom. As condições de sorção utilizadas foram: pH 6, tempo 60 min, concentração de sorvente $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e soluções de BPA $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A microestrutura externa e a composição elementar semi-quantitativa do carvão ativado antes e após o processo de sorção e regeneração foram analisadas pela técnica de MEV-EDS. No que se refere à sorção, melhores resultados foram encontrados com o carvão ativado granular, atingindo eficiência de remoção de 56,7%

em pH 7. O modelo de isoterma de sorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips, que forneceu a constante de energia ou afinidade do processo e também a acumulação máxima de BPA no sorvente. Os testes de regeneração mostraram que os melhores agentes regenerativos foram a acetona (100%), com eficiência de remoção de 105,6% e a técnica de ultrassom, a qual apresentou uma eficiência de remoção de 106,4% após um tempo de contato de 30 min. Por ser uma técnica que não gera resíduo, optou-se utilizar o ultrassom para os testes de regeneração em ciclos. O ensaio de tempo de regeneração em banho de ultrassom mostrou que para os tempos de 30, 40, 50 e 60 min de contato a regeneração era muito semelhante. Assim, para os testes de ciclos de sorção-regeneração o tempo de contato utilizado foi de 30 min. Os ensaios de regeneração em ciclos mostraram que após seis (6) ciclos a eficiência de regeneração do sólido sorvente foi de 67,8% e a remoção de BPA obtida ao final desses ciclos foi de 60,9%. Quanto à caracterização do sorvente, as micrografias mostraram que o carvão ativado, antes e após os ciclos de sorção/regeneração (S/R), possui superfícies bastante irregulares, heterogêneas e desordenadas, com elevada porosidade. Ensaios realizados em planta piloto de adsorção mostraram a viabilidade técnica de aplicação do carvão ativado para remoção de bisfenol em processos contínuos, tendo sido possível obter as condições operacionais e a curva de ruptura do sistema. Os resultados indicaram que a adsorção em leito fixo apresentou melhores resultados nas seguintes condições: vazão de alimentação de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, concentração inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 10g de sólido sorvente.

Palavras chave: remoção; sorção; bisfenol-A; regeneração; planta piloto.

Abstract

The bisphenol-A (BPA), a monomer used in the manufacture of epoxy resins and polycarbonate plastics is considered a powerful endocrine disrupter which causes various diseases. The objective of this work was to study the removal of BPA from aqueous solutions by adsorption technique in batch and continuous process. The regeneration capacity of sorbents used in batch tests was also investigated. For this purpose, different adsorbents were initially tested (zeolite powder and granular modified with chitosan, sodium zeolite and granular activated carbon) in order to determine which one presents higher removal rates of BPA. After that, sorption tests were carried out with the chosen solid aiming to find the best process conditions considering pH, residence time and sorbent concentration. Hence, equilibrium isotherms were constructed for this system. The fixed bed adsorption was evaluated through adsorption experiments using a pilot plant, according to the influence of three variables: the effect of the mass of the used adsorbent (10g and 5g), flow rate (15 mL.min⁻¹ and 20 mL.min⁻¹) and initial concentration (50 mg.L⁻¹ and 100 mg.L⁻¹). In activated carbon regeneration it was employed acetone, n-pentane and dichloromethane as solvents and the ultrasound technique was also used. The applied sorption conditions were the following: pH 6, time 60 min, sorbent concentration of 10 g.L⁻¹ and BPA solution of 10 mg.L⁻¹. The external microstructure and semi-quantitative elemental composition of the activated carbon before and after the sorption and regeneration were analyzed by SEM-EDS technique. Concerning sorption, the best results were found with granular activated carbon, reaching removal efficiency of 56.7% at pH 7. The sorption isotherm model that best fit the experimental data was the Sips model, which provided constant energy or affinity of the process and also the maximum accumulation of BPA in the sorbent. The regeneration tests showed that the best agents of regeneration were acetone

(100%), with removal efficiency of 105.6% and the ultrasound technique, which presented a removal efficiency of 106.4% after a contact time of 30 min. Considering that the technique doesn't generate waste, it was decided to use the ultrasound tests for regeneration cycles. The regeneration test time in ultrasound bath showed that for contact times of 30, 40, 50 and 60 min the regeneration was very similar. Thus, for testing cycles of sorption-regeneration, the used contact time was 30 minutes. The regeneration cycle tests showed that after six (6) cycles of regeneration efficiency of the solid sorbent was 67.8% and the removal of BPA obtained at the end of these cycles was 60.9%. Regarding characterization of the sorbent, the micrographs showed that the activated carbon before and after cycles of sorption/regeneration (S/R), has very irregular, heterogeneous and disordered surfaces with high porosity. Tests carried out in a pilot plant adsorption showed the technical viability of application of the activated carbon for removal of bisphenol in continuous processes, thus it is possible to obtain operating conditions and the breakthrough curve for this system. These results indicate that the fixed bed adsorption presents best results in the following conditions: feed flow rate of $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, initial concentration of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 10 g of solid sorbent.

Keywords: removal; adsorption; bisphenol-A; regeneration; pilot plant.

SUMÁRIO

Resumo	v
Abstract	vii
Lista de figuras	xii
Lista de tabelas	xiv
1. Introdução	15
1.1 Objetivos	17
2. Revisão Bibliográfica	19
2.1 Desreguladores endócrinos.....	19
2.2 Sistema endócrino e mecanismo de ação dos EDs.....	21
2.3 Substâncias classificadas como EDs	23
2.3.1 Esteróides	25
2.3.2 Fitoestrogênios	27
2.3.3 Substâncias químicas sintéticas.....	28
2.4 Bisfenol-A (BPA)	31
2.4.1 Propriedades físico-químicas do bisfenol-A	33
2.4.2 Meios de contaminação.....	34
2.4.3 Métodos de tratamento para a remoção de BPA em soluções aquosas.....	37
2.5 Sorção	41
2.5.1 Sólidos sorventes.....	44
2.5.2 Carvão ativado	46
2.5.3 Zeólitas	47
2.5.4 Isotermas de sorção	50
2.5.5 Regeneração de sólidos sorventes.....	53

2.5.6	Sorção em coluna de leito fixo.....	56
3.	Materiais e Métodos	61
3.1.	Especificações dos reagentes e dos sorventes.....	61
3.2.	Especificações dos equipamentos.....	62
3.3.	Modificação química superficial da zeólita natural em pó e granular	62
3.4.	Solução sintética de Bisfenol-A	62
3.5.	Ensaio de sorção.....	63
3.5.1	Determinação do pH	63
3.5.2	Determinação da concentração de sólido sorvente	63
3.5.3	Determinação do tempo de residência	64
3.5.4	Isotermas de equilíbrio de sorção.....	64
3.5.5	Determinação da concentração de BPA	65
3.5.6	Ensaio de sorção/regeneração.....	66
3.6	Morfologia e composição elementar do sorvente	68
3.7	Sorção em coluna de leito fixo.....	68
4.	Resultados e Discussão	71
4.1.	Ensaio de sorção com diferentes adsorventes	71
4.2.	Determinação das condições experimentais de sorção.....	73
4.2.1.	Determinação do pH de sorção	74
4.2.2	Determinação da concentração de sólido sorvente	76
4.2.3	Determinação do tempo de sorção	77
4.2.4	Determinação das isotermas de sorção.....	78
4.3.	Ensaio de sorção/regeneração.....	83
4.3.1	Ensaio de regeneração utilizando diferentes agentes regenerativos.....	83
4.3.2	Determinação do tempo de regeneração	85
4.3.3	Ciclos de sorção/regeneração (S/R)	88

4.4. Morfologia e composição elementar do sorvente antes e após os ciclos S/R.....	90
4.5. Sorção em coluna de leito fixo.....	94
4.5.1 Efeito da massa de mdsorvente.....	94
4.5.2 Efeito da vazão de alimentação.....	96
4.5.3 Efeito da concentração inicial de bisfenol-A.....	98
5. Conclusões e Sugestões.....	101
Referências.....	105

Lista de figuras

Figura 2.1. Glândulas que compõem o sistema endócrino humano.	21
Figura 2.2. Disfunções endócrinas: a) resposta natural, b) efeito agonista, c) efeito antagonista.	22
Figura 2.3. Estruturas dos principais hormônios estrógenos.	26
Figura 2.4. Estrutura molecular do bisfenol-A.	33
Figura 2.5. Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros.	48
Figura 2.6. Curva de Ruptura.	58
Figura 2.7. Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla.	59
Figura 3.1. Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de sorção/regeneração. (a) Regeneração com solvente e (b) Regeneração por ultrassom.	67
Figura 3.2. Fluxograma esquemático da planta de testes de adsorção PTA/TI utilizada neste trabalho.	69
Figura 4.1. Efeito do pH na concentração residual de BPA.	74

Figura 4.2. Diagrama da Distribuição de Espécies Químicas de BPA.....	75
Figura 4.3. Efeito da variação da concentração de sorvente na remoção de BPA.	76
Figura 4.4. Efeito do tempo de sorção na remoção de BPA.....	77
Figura 4.5. Isoterma de sorção de BPA em carvão ativado.....	79
Figura 4.6. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de sorção de BPA em carvão ativado.....	80
Figura 4.7. Efeito da variação do tempo de dessorção em relação a eficiência de regeneração.....	86
Figura 4.8. Fotomicrografias das amostras carvão ativado virgem granulometria entre 1,4 e 2 mm: (a) ampliação de 1000x e (b) ampliação de 1800x.....	90
Figura 4.9. Espectrograma EDS para o carvão ativado.....	91
Figura 4.10. Fotomicrografias das amostras carvão ativado saturado com BPA: (a) ampliação de 1000x e (b) ampliação de 1800x.	92
Figura 4.11. Espectrograma EDS para o carvão ativado saturado com BPA.	92
Figura 4.12. Fotomicrografia para a amostra de carvão ativado regenerado com ultrassom: (a) ampliação de 1000x e (b) ampliação de 1800x.	93
Figura 4.13. Efeito da massa de adsorvente na curva de ruptura.	95
Figura 4.14. Efeito da vazão de alimentação na curva de ruptura.....	97
Figura 4.15. Efeito da concentração inicial de BPA na curva de ruptura.....	99

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Lista de substâncias classificadas como interferentes endócrinos por várias organizações.	24
Tabela 2.2. Características dos principais estrógenos.	26
Tabela 2.3. Propriedades físicas e químicas do bisfenol-A.	34
Tabela 4.1. Variação dos índices de remoção, concentração residual da solução e capacidade de adsorção com a aplicação de diferentes sorventes.	72
Tabela 4.2. Parâmetros das isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips e análise estatística para a sorção de BPA em carvão ativado.	81
Tabela 4.3. Percentual de eficiência na remoção de BPA e na regeneração de carvão ativado, saturado com o adsorbato e dessorvido por solventes e por ultrassom.	84
Tabela 4.4. Percentual de eficiência na remoção de BPA e na regeneração de carvão ativado, saturado com o adsorbato e dessorvido por ultrassom e a massa de BPA removida em cada ciclo.	89
Tabela 4.5. Dados obtidos através da curva de ruptura.	95
Tabela 4.6. Dados obtidos através da curva de ruptura.	97
Tabela 4.7. Dados obtidos através da curva de ruptura.	99

1. Introdução

O rápido desenvolvimento tecnológico, especialmente no final do século XX, aumentou a capacidade produtora, consumo e descarte de resíduos pelo homem. Porém, este desenvolvimento teve um efeito secundário, produtos que são produzidos podem, por sua vez, causar efeitos nocivos ao homem e ao meio ambiente.

Numerosos produtos químicos, naturais e sintetizados, podem interferir no sistema endócrino e produzir efeitos adversos em seres humanos e nos animais. Estes produtos químicos são conhecidos como desreguladores endócrinos (EDs) e são encontrados em muitos produtos de uso diário, incluindo algumas garrafas de plásticos, latas de alimentos, detergentes, retardadores de chama, alimentos, brinquedos, cosméticos e pesticidas.

Os desreguladores endócrinos são um grupo de substâncias naturais e sintéticas, que podem interferir no funcionamento normal do sistema endócrino, em animais e em humanos. Nos homens, a exposição ao ED é associada a problemas de capacidade de reprodução e câncer testicular ou da próstata. Nas mulheres, a função endócrina anormal pode ser associada com aumento do risco de endometriose, cânceres do sistema reprodutivo e endócrino-relacionado, ou ovulação, função do ovário ou do ciclo menstrual prejudicada.

Entre os EDs, destaca-se o Bisfenol-A (BPA), composto que tem seu uso generalizado (DEKANT & VÖLKEL, 2008). O Bisfenol-A é utilizado na produção de resinas epóxi e de plásticos de policarbonato. Estes plásticos são usados em embalagens de alimentos e de bebidas; as resinas são utilizadas como vernizes para revestimento de produtos metálicos tais como latas de alimentos, tampas de garrafas e tubulações de

abastecimento de água. Alguns polímeros utilizados no tratamento dental também contêm Bisfenol-A.

Este composto se transfere para o ambiente como resultado do processo de lixiviação dos produtos finais manufaturados e, a partir deste, fica presente nos vários meios: ar (em ambientes industriais), água, solo, sedimento e biota. Pelo fato do bisfenol-A ser bastante empregado nos processos industriais e também por participar das formulações de produtos de uso doméstico, suas principais fontes são os efluentes industriais, os esgotos domésticos, bem como os lodos provenientes das estações de tratamento de esgoto (GHISELLI & JARDIM, 2007). YAMAMOTO *et al.* (2001) relataram também a presença de BPA em lixiviados de aterros sanitários em concentrações superiores a 10 mg L⁻¹.

A remoção de BPA de meios aquosos tem sido investigada usando uma série de técnicas, entre as quais se encontram a biodegradação utilizando bactérias (YAMANAKA *et al.*, 2008), a coagulação combinada com adsorção (JOSEPH *et al.*, 2013), a osmose inversa (BOLONG *et al.*, 2009), os processos oxidativos avançados como Fenton e sono-Fenton (IOAN *et al.*, 2005), a oxidação eletroquímica (KURAMITZ *et al.*, 2001), a fotólise (CHEN *et al.*, 2006) e ozonização (LEE *et al.*, 2003).

Entre as técnicas existentes, a adsorção surge como alternativa potencial para remoção desse composto. Por se tratar de um processo inespecífico, a referida técnica pode ser empregada de forma ampla, mesmo quando a composição química da corrente não é completamente conhecida. Do ponto de vista ambiental, as técnicas de sorção possuem grande aceitação devido à capacidade dos sólidos sorventes em remover efetivamente poluentes presentes em correntes gasosas ou líquidas.

Uma vasta gama de materiais sólidos tem sido aplicada em processos de separação, sendo importante considerar que as tecnologias aplicadas devem aliar a redução de custo à alta eficiência de operação. Observa-se a importância de utilização adequada dos sólidos sorventes, os quais podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou utilizados de forma regenerativa em vários ciclos, tornando a técnica atraente quanto ao

custo. Em 2013, verificou-se que os adsorventes mais utilizados na remoção de BPA foram o carvão ativado e as zeólita modificadas com surfactantes.

As vantagens de uso do carvão ativado incluem a alta capacidade para remover uma grande variedade de contaminantes orgânicos dissolvidos e inorgânicos. A alta área de superfície disponível, a estrutura dos poros, e a estabilidade térmica, são características favoráveis à sua utilização.

No que se refere às zeólitas, estas consistem em sólidos capazes de imobilizar em sua superfície determinados componentes de uma fase fluida, devido a sua significativa área superficial interna na forma de microporos de geometria fixa que proporcionam a adsorção seletiva de moléculas cujo tamanho permita sua entrada nos canais internos.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a remoção de BPA em soluções aquosas através da técnica de adsorção em batelada e adsorção em coluna.

Os objetivos específicos constituem-se em:

- Determinar o melhor adsorvente para a remoção de bisfenol-A entre carvão ativado e zeólitas modificadas;
- Determinar as condições ótimas para o processo de sorção em batelada utilizando o adsorvente que mostrou melhores resultados de remoção de bisfenol-A;
- Obter a isoterma experimental de sorção para o BPA, bem como ajustar os modelos matemáticos de isotermas existentes à mesma;
- Testar agentes de regeneração do sólido sorvente saturado, a fim de que este possa ser reutilizado;

- Aplicar a metodologia desenvolvida na determinação dos ciclos sorção/regeneração com o melhor agente regenerativo;
- Determinar o tempo de ruptura na adsorção em coluna para o BPA

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos julgados relevantes para o entendimento e para o desenvolvimento do trabalho realizado. Sendo assim, os princípios e definições dos processos são apresentados visando à compreensão do presente estudo.

2.1 Desreguladores endócrinos

Um dos tópicos mais relevantes na química ambiental é a qualidade da água. A preocupação com a presença de micropoluentes – poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} – tem aumentado expressivamente com o decorrer do tempo. Há um interesse científico cada vez maior com compostos químicos orgânicos conhecidos como desreguladores endócrinos (EDs) que, por serem hormonalmente ativos causam reações adversas nos seres humanos e nos animais, uma vez que afetam o sistema endócrino ocasionando problemas no desenvolvimento reprodutivo, funcional e/ou comportamental, entre outros (BERALDO, 2012).

Encontra-se uma grande contradição na literatura quanto à definição e substâncias pertencentes a esta classe. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1997), um desregulador endócrino é definido como “agentes exógenos que exercem influência sobre a síntese, a secreção, o transporte, a ligação, a ação ou a eliminação de hormônios naturais do corpo responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”.

O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), em conjunto com países como Japão, os EUA, o Canadá e a União Europeia, adotou a seguinte definição: “Um desregulador endócrino é uma substância ou um composto exógeno que altera uma ou várias funções do sistema endócrino e têm, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações” (BILA & DEZOTTI, 2007).

Os interferentes endócrinos podem exibir tanto um comportamento estrogênico como androgênico. Estrogênios são esteroides hormonais que regulam e sustentam o desenvolvimento sexual feminino e suas funções reprodutivas. Já os androgênios são esteroides hormonais responsáveis pelo desenvolvimento das características sexuais secundárias masculinas (GHISELLI & JARDIM, 2007).

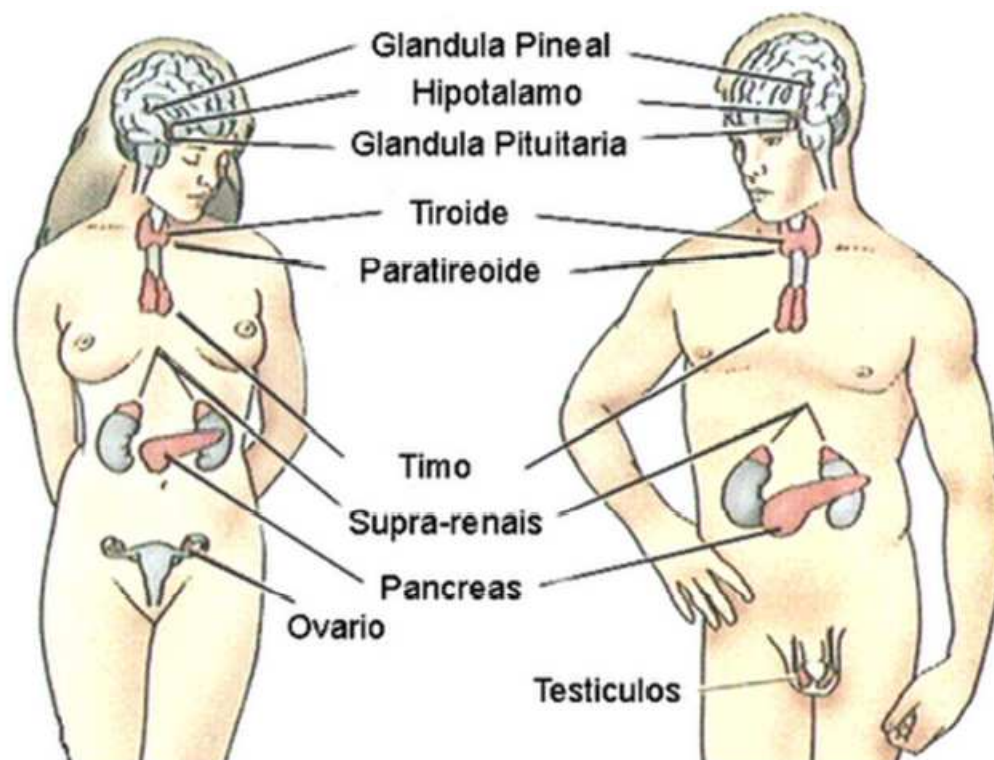
O primeiro desregulador endócrino descoberto como tal substância foi o DDT e seus subprodutos, um pesticida muito utilizado em todo mundo durante as décadas de 50 e 60, e que ainda hoje é usado em alguns países. Estudos mostraram que o DDT é persistente no meio ambiente, apresenta atividade estrogênica e pode afetar o sistema reprodutivo de mamíferos e pássaros (BRUGNERA, 2009). Exemplo disso são as anomalias detectadas no sistema reprodutivo de jacarés em vários lagos da Flórida contaminados com DDT.

De fato, várias substâncias químicas suspeitas de causar alteração no sistema endócrino estão relacionadas com uma série de problemas de saúde humana e animal. Existem associações envolvendo a presença destas substâncias no organismo humano e o surgimento de algumas doenças como câncer de testículo, de mama e de próstata, a queda da taxa de espermatozóides, deformidades dos órgãos reprodutivos, disfunção da tireóide e alterações relacionadas com o sistema neurológico (BIRKETT & LESTER, 2003; GHISELLI & JARDIM, 2007).

2.2 Sistema endócrino e mecanismo de ação dos EDs

O sistema endócrino é constituído por um conjunto de glândulas localizadas em diferentes áreas do corpo, entre as quais é possível citar a tireóide, as gônadas e as glândulas suprarrenais, e pelos hormônios por elas sintetizados, tais como a tiroxina, os estrogênios e progestagênios, a testosterona e a adrenalina. Os hormônios são sintetizados e excretados para a corrente sanguínea através dessas glândulas. A Figura 2.1 apresenta a distribuição das diversas glândulas pertencentes ao sistema endócrino humano (BERALDO, 2012).

Figura 2.1. Glândulas que compõem o sistema endócrino humano. Fonte: Beraldo, 2012.



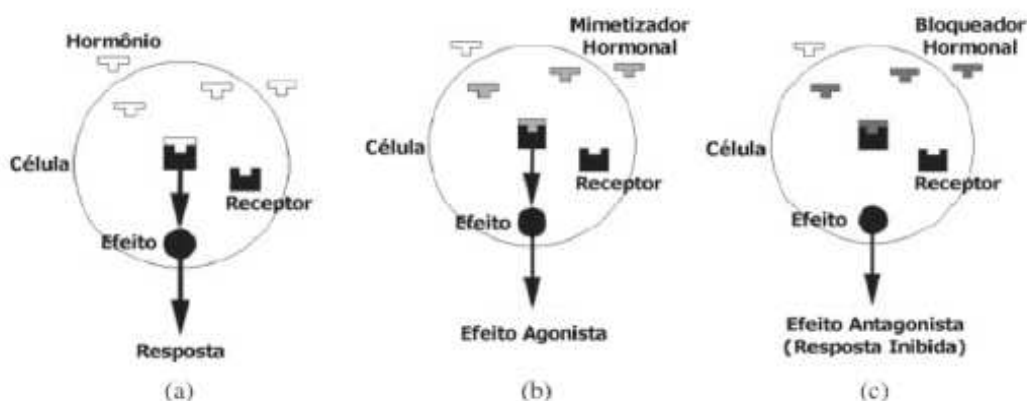
Hormônios são transmissores químicos que respondem pela comunicação entre diferentes tipos de células, as quais identificam os hormônios através de receptores que são estruturas proteicas especializadas em reconhecimento molecular. Depois da aproximação e interação (hormônio-receptor) ocorre uma série de reações bioquímicas, levando a respostas biológicas específicas (REIS FILHO *et al.*, 2006). Os hormônios

têm como função controlar algumas funções como atividades de órgãos completos, níveis de sais, açúcares e líquidos no sangue, o uso e armazenamento de energia, o crescimento e o desenvolvimento de um determinado organismo, sua reprodução, suas características sexuais, etc (GHISELLI & JARDIM, 2007).

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

A disfunção endócrina ocorre quando os EDs interagem com os receptores hormonais, alterando os padrões de resposta natural do sistema endócrino. Dois processos podem ser desencadeados quando um desregulador endócrino interage com os receptores hormonais, são eles o efeito agonista e o efeito antagonista. Os tipos de processos envolvidos são mostrados na Figura 2.2.

Figura 2.2. Disfunções endócrinas: a) resposta natural, b) efeito agonista, c) efeito antagonista. Fonte: GHISELLI & JARDIM, 2007.



Um receptor hormonal possui elevada sensibilidade e afinidade por um hormônio específico, produzido no organismo. Por isso, concentrações extremamente baixas de um determinado hormônio geram um efeito, produzindo uma resposta natural (Figura 2.2a).

Quando a substância interage com o receptor hormonal produzindo uma resposta diferente da natural ele atua como um mimetizador, ou seja, a substância imita a ação de um determinado hormônio. Este efeito é denominado de agonista (Figura 2.2b). Se a substância química se ligar ao receptor, mas nenhuma resposta for produzida, ela estará agindo como um bloqueador, ou seja, estará impedindo a interação entre um hormônio natural e seu respectivo receptor. Este processo é denominado de efeito antagonista (Figura 2.2c).

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

2.3 Substâncias classificadas como EDs

Existem duas grandes classes de substâncias que podem alterar o funcionamento do sistema endócrino: os hormônios naturais e as substâncias sintéticas. Os hormônios naturais incluem estrogênio, progesterona e testosterona, presentes no corpo humano e nos animais; e os fitoestrogênios, substâncias contidas em algumas plantas. As substâncias sintéticas incluem os hormônios sintéticos (hormônios fabricados pelo homem e utilizados como contraceptivos orais e/ou aditivos na alimentação animal), bem como os xenoestrogênios, substâncias produzidas para utilização nas indústrias, na agricultura e para os bens de consumo.

As substâncias químicas classificadas por diversas organizações mundiais como interferentes endócrinos são listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Lista de substâncias classificadas como interferentes endócrinos por várias organizações. Fonte: Adaptado de GHISELLI & JARDIM, 2007.

Substâncias	UKEA	USEPA	OSPAR		JEA	WWF
			<i>in vivo</i>	<i>in vitro</i>		
Esteróides						
Etinilestradiol	x		x			
17 β -Estradiol	x		x			
Estrona	x		x			
Mestranol	x		x			
Dietilestilbestrol	x		x			
Alquilfenóis						
Nonilfenol	x	x	x		x	x
Nonilfenol Etoxilado	x			x		
Octilfenol	x	x	x		x	
Octilfenol Etoxilado	x					
Compostos Poliaromáticos						
Bifenilas Policloradas	x	x	x		x	x
Retardantes de Chama				x	x	x
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH)		x		x		
Compostos com Oxigênio						
Ftalatos	x	x		x	x	x
Bisfenol-A	x	x			x	x
Pesticidas						
Atrazina	x	x		x	x	x
Simazina	x	x		x	x	x
Diclorvos	x					
Endossulfan	x	x		x	x	x
Trifluralina	x	x				x
Dementon-S-metil	x					
Dimetoato	x					
Linuron						x
Permetrina	x	x			x	
Lindano	x	x	x			x
Clordano	x			x	x	x
Dieldrin	x	x		x	x	x
Hexaclorobenzeno	x			x	x	x
Pentaclorofenol	x	x			x	x
Outros						
Dioxinas e Furanos	x		x		x	x
Tributilestanho	x	x	x		x	x

UKEA: Agência Ambiental do Reino Unido; USEPA: Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos; OSPAR: Comissão de Paris e Oslo; JEA Agência Ambiental do Japão; WWF: Organização não governamental.

Até o momento, a maioria das substâncias classificadas como interferentes endócrinos são pesticidas. Alguns metais, como cádmio e mercúrio, também apresentaram atividade semelhante no sistema endócrino, especialmente nas suas formas orgânicas. Porém, nesta revisão os interferentes endócrinos estudados serão os esteróides, fitoestrogênios, e algumas substâncias químicas sintéticas. A seguir estes são apresentados.

2.3.1 Esteróides

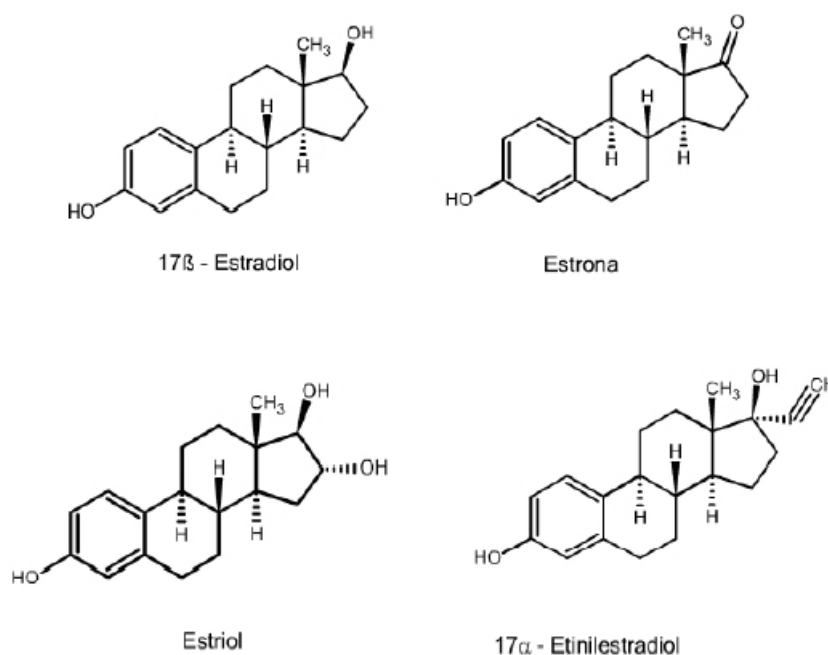
Esteróides compreendem um grupo de substâncias, tais como os hormônios e seus precursores, frequentemente encontrados em materiais biológicos como sangue e urina (GHISELLI & JARDIM, 2007). Os principais esteróides são os hormonais, como os hormônios sexuais femininos, ou estrógenos; hormônios sexuais masculinos, ou andrógenos e, hormônios da gravidez, ou progestógenos.

Entre os hormônios sexuais, os estrógenos vêm recebendo maior atenção por serem compostos extremamente ativos biologicamente e estão relacionados à origem de vários tipos de cânceres. Os estrógenos naturais 17β -estradiol, estriol, estrona e o sintético 17α -etinilestradiol, desenvolvido para uso médico em terapias de reposição e métodos contraceptivos, são os que despertam maior preocupação, tanto pela potência como pela quantidade contínua introduzida no ambiente. Estes hormônios possuem a melhor conformação reconhecida pelos receptores e, portanto, resultam em respostas máximas. A Figura 2.3 mostra a estrutura química destes compostos, sendo que algumas de suas características importantes estão sintetizadas na Tabela 2.2 (REIS FILHO *et al.*, 2006).

Tabela 2.2. Características dos principais estrógenos. Fonte: REIS FILHO *et al.*, 2006.

Nome comum	CAS-no	Fórmula	γ_{sat} ($\mu\text{g L}^{-1}$ 25 °C)	Log K_{ow}	Pressão de Vapor (mm Hg)	K_{oc}	Meia-Vida (dias)
17 β -Estradiol	50-28-2	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	12960	4,01	$2,3 \times 10^{-10}$	3300	2 - 3; 0,2 - 9
Estrona	53-16-7	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	12420	3,13	$2,3 \times 10^{-10}$	4882	2 - 3
Estriol	50-27-1	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$	13250	2,45	$6,7 \times 10^{-15}$	1944	NR
17 α -Etinilestradiol	57-63-6	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$	483	3,67	$4,5 \times 10^{-11}$	4770	4 - 6

γ_{sat} : solubilidade em água; K_{ow} : coeficiente de partição octanol/água; K_{oc} : constante de sorção; NR: não relatado.

Figura 2.3. Estruturas dos principais hormônios estrógenos. Fonte: BILA & DEZOTTI, 2007.

Os estrogênios apresentam em sua estrutura um grupo fenólico e em alguns casos um grupo hidroxila alifático, enquanto que nos progestagênios este grupo fenólico é substituído por um grupo cetona. Como são os principais responsáveis pelo crescimento e pela reprodução de espécies animais, incluindo os seres humanos, seus derivados sintéticos são bastante empregados como contraceptivos (hormônios inibidores do processo de ovulação), ao passo que os estrogênios são também administrados no controle dos sintomas que envolvem a menopausa, distúrbios fisiológicos e no tratamento do câncer de próstata e de mama. Já os progestagênios são empregados nos tratamentos voltados para as causas de infertilidade e descontrole do ciclo menstrual. Em geral, são

rapidamente absorvidos pelo organismo e, então, metabolizados no fígado (BIRKETT & LESTER, 2003; GHISELLI & JARDIM, 2007).

Já os androgênios são esteróides que contêm em sua estrutura dezenove átomos de carbono (C₁₉), distribuídos de forma cíclica e cuja substância mais característica é a testosterona, principal hormônio sexual masculino (GHISELLI & JARDIM, 2007).

O destino dos estrógenos no ambiente depende de suas características físicas e químicas e das propriedades do meio receptor. As inúmeras variáveis que atuam em conjunto no ambiente aquático, como temperatura, turbidez, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, radiação, matéria orgânica e concentração de diversas outras substâncias, tornam a tarefa de modelar o comportamento destes compostos bastante complexa (REIS FILHO *et al.*, 2006).

2.3.2 Fitoestrogênios

Uma variedade de hormônios naturais é encontrada em plantas e são chamados de fitoestrogênios. Uma grande quantidade dessas substâncias é absorvida através da dieta alimentar. Alimentos como grãos integrais, ervilhas, feijão, alguns vegetais e frutas contêm fitoestrogênios. A soja e os alimentos baseados em soja, como tofu, são alguns dos alimentos que possuem essas substâncias (BILA & DEZOTTI, 2007).

Segundo GHISELLI & JARDIM (2007), os fitoestrogênios são substâncias químicas naturais contidas nas plantas, que possuem atividade estrogênica e que atuam como constituintes das membranas celulares, como hormônios de crescimento, como antioxidantes (proteção contra as radiações UV), fungicidas, e algumas vezes como herbicidas. Os fitoestrogênios são substâncias não esteroidais que apresentam uma estrutura do tipo 2-fenilnaftaleno. Estes compostos fenólicos pertencem, basicamente, à família dos flavonóides e das ligninas (BIRKETT & LESTER, 2003).

Os fitoestrogênios têm apresentado uma atividade estrogênica da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} quando comparada ao 17β -estradiol (BIRKETT & LESTER, 2003). Isto significa que, se um fitoestrogênio se ligar no organismo a um receptor de estrogênio, irá produzir uma resposta cerca de 100 a 1000 vezes menor que a de um estrogênio endógeno. Embora a concentração destas substâncias no corpo humano possa ser até 100 vezes maior que os valores encontrados para os estrogênios endógenos, elas são facilmente metabolizadas e excretadas pela urina e pela bÍlis, na forma de glucoronÍdios e sulfatos conjugados.

Entretanto, os fitoestrogênios também apresentam alguns efeitos benéficos comprovados para a saúde humana, tais como, na prevenção das doenças cardiovasculares, da osteoporose e de alguns tipos de câncer. Acredita-se que o corpo humano consiga decompor facilmente e excretar rapidamente essas substâncias, significando que elas passam pouquÍssimo tempo no organismo e não se acumulam gradualmente nos tecidos, como acontece com algumas substâncias sintéticas (BILA & DEZOTTI, 2007). Por outro lado, estudos realizados com animais provenientes de regiões agrícolas demonstraram que alguns fitoestrogênios apresentaram atividade estrogênica com efeitos nocivos à saúde animal. Algumas ovelhas, após terem sido alimentadas por longo período com um tipo especial de pasto que continha as isoflavonas genisteina, formonoetina e biochanina-A desenvolveram sintomas de infertilidade. Ensaio in vitro mais recentes também mostraram que muitos fitoestrogênios se ligam aos receptores de estrogênios, produzindo um efeito agonista similar aos esteróides sexuais exógenos (GHISELLI & JARDIM, 2007).

2.3.3 Substâncias químicas sintéticas

Esta classe é composta pelas substâncias de origem antrópica como os xenoestrogênios (também denominados estrogênios ambientais) e aquelas comumente utilizadas como matéria-prima ou fabricadas durante os processos industriais. Também fazem parte desta classe as substâncias usadas nas atividades agrícolas, como os pesticidas (BIRKETT & LESTER, 2003; GHISELLI & JARDIM, 2007).

Resíduos de vários pesticidas vêm sendo encontrados em alimentos, água potável e corpos hídricos. Os pesticidas foram largamente utilizados no mundo por vários anos, sendo o maior grupo de substâncias classificadas como desreguladores endócrinos. Na classe dos pesticidas, estão inclusos inseticidas, herbicidas e fungicidas, que são utilizados na agricultura, na aquicultura e no uso domiciliar.

Os pesticidas compreendem um grupo de substâncias produzidas com o objetivo de eliminar um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira, por exemplo, interferindo em seu processo reprodutivo. Todos os pesticidas têm a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos.

Vários pesticidas, bem como muitos de seus metabólitos, estão comprovadamente relacionados com alterações no sistema endócrino, observadas em estudos envolvendo ensaios *in vitro* e *in vivo*, sobretudo de espécies animais provenientes de ambientes aquáticos. Muitos deles também são persistentes no meio ambiente devido, principalmente, a sua estabilidade química, baixa solubilidade em água e elevada lipofilicidade, podendo ser facilmente bioacumulados. Dentre as substâncias, destacam-se os inseticidas organoclorados, os diclorodifeniletanos e seus derivados, os hexaclorocicloexanos, os inseticidas à base de organofosforados e carbamatos, os fungicidas, os herbicidas e, ainda, os pesticidas organometálicos (GHISELLI & JARDIM, 2007).

Alguns subprodutos de processos de combustão são suspeitos de serem desreguladores endócrinos, como os PCDD (policlorodibenzo-p-dioxinas) e PCDF (policlorodibenzofuranos). Esses organoclorados podem ser produzidos durante a incineração de hidrocarbonetos clorados e do papel, na produção de PVC e de compostos aromáticos clorados, como o 2,4,5-triclorofenol. Pesquisas mostram que essas substâncias persistem e bioacumulam no meio ambiente (BILA & DEZOTTI, 2007).

Outros organoclorados, como as bifenilaspolicloradas (PCB) também apresentam atividade estrogênica. As bifenilas constituem um grupo de produtos químicos sintéticos caracterizados pela presença de anéis aromáticos halogenados. No passado, eram

utilizados em várias aplicações, como o uso em capacitores dielétricos, fluidos hidráulicos, lubrificantes, fluidos de transferência de calor e plastificantes. Embora a produção destes compostos tenha sido proibida em 1980, eles são encontrados nos ambientes aquáticos principalmente adsorvidos nos sedimentos e/ou materiais particulados, devido à elevada bioestabilidade, hidrofobicidade e lipofilicidade, e seu potencial para bioacumulação e biomagnificação. Portanto, a principal fonte de exposição humana às bifenilspolicloradas está nos alimentos, principalmente no consumo de peixes e derivados, e animais com altos teores de gorduras (GHISELLI & JARDIM, 2007; BILA & DEZOTTI, 2007).

Desreguladores endócrinos também são encontrados na indústria química, como detergentes, resinas, alguns aditivos e monômeros utilizados na produção de plásticos. Os ftalatos são usados como aditivos (plastificantes) em alguns plásticos, principalmente na produção de PVC. Podem ser encontrados em brinquedos infantis, embalagens de produtos alimentícios e equipamentos médicos. Devido a sua persistência no meio ambiente, os ftalatos são comumente encontrados em águas superficiais e de subsolo (BILA & DEZOTTI, 2007).

Os alquilfenóis compreendem os surfactantes não iônicos empregados principalmente na forma de etoxilados e que são sintetizados através da adição de óxido de etileno ao nonilfenol, sob condições alcalinas (GHISELLI & JARDIM, 2007). Os surfactantes alquilfenóis e seus etoxilados (APEO), particularmente o nonilfenol (NP), apresentam uma variedade de aplicações, incluindo detergentes industriais e domésticos, lubrificantes, emulsificantes e estão presentes em formulações de pesticidas, de tintas e de produtos de uso pessoal como maquiagem, cremes de pele, produtos para cabelo e banho (BIRKETT & LESTER, 2003). A maioria destes etoxilados, durante os processos de biodegradação como os empregados nas ETE, geram subprodutos tóxicos e persistentes que, após serem introduzidos no meio ambiente, são acumulados nos organismos aquáticos uma vez que são mais lipofílicos que os compostos que os originaram (GHISELLI & JARDIM, 2007).

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) são substâncias que apresentam potencial de bioacumulação e atividade estrogênica e podem ser encontrados na indústria petroquímica e na queima de gasolina e óleo diesel (BILA & DEZOTTI, 2007). São formados a partir de fontes naturais ou antrópicas (efluentes industriais, esgoto doméstico, derramamento de petróleo, por exemplo), sendo esta última a principal responsável pela presença destes contaminantes no meio ambiente. A maioria dos HAP apresentam elevada lipofilicidade podendo ser facilmente bioacumulados no meio ambiente. Pelo fato de apresentarem estruturas similares aos esteróides sexuais podem também interferir no funcionamento natural do sistema endócrino, ligando-se aos receptores hormonais e produzindo um efeito antagonista, como já observado em estudos envolvendo ensaios biológicos *in vitro* e *in vivo* (GHISELLI & JARDIM, 2007).

Dentre os inúmeros EDs usados em processos industriais, a classe de composto que tem recebido grande interesse científico como um potente desregulador endócrino é a classe dos bisfenóis.

2.4 Bisfenol-A (BPA)

Bisfenol é um nome genérico dado a um grupo de difenilalcanos comumente empregados na produção de plásticos. Devido à propriedade que este composto apresenta, de conferir maior resistência, estabilidade e flexibilidade aos materiais este é utilizado, principalmente, como monômero na produção de plásticos policarbonatos, este tipo de plástico é usado em aplicações domésticas (XAVIER, 2011). Portanto, o BPA está presente em uma ampla gama de produtos “finais” como adesivos, CDs, aditivos de papéis térmicos, revestimentos em veículos, plásticos de embalagens de alimentos, bebidas, mamadeiras, tampas de latas, garrafas, no revestimento interno de latas de armazenamento de diversos alimentos enlatados e em tubulações de abastecimento de água (RIVAS *et al.*, 2008).

A produção global de BPA foi estimada em 1.100 mil toneladas por ano em 1993 e 1,6 milhões de toneladas por ano em 1996 (GROSHART *et al.*, 2001). Já em 2006 a demanda global de BPA foi de 3,9 milhões de toneladas e em 2010 houve um crescimento para cerca de 5 milhões de toneladas (BALLESTEROS-GÓMEZ *et al.*, 2009).

Estudos mostraram que o composto bisfenol-A possui a propriedade de interferir no sistema endócrino humano (XAVIER, 2011), pois se trata de um desregulador endócrino. O bisfenol-A apresenta baixo potencial de bioacumulação/biomagnificação e a toxicidade deste foi testada para uma grande diversidade de organismos de água doce e salgada, em todos os níveis da cadeia trófica, sendo que em geral, os microrganismos apresentam maior sensibilidade, enquanto que as algas são os indivíduos menos sensíveis (STAPLES *et al.*, 1998). O potencial estrogênico do BPA é uma questão polêmica, já que normalmente este índice é calculado com base ao potencial do 17 β -estradiol, tratando-se de uma substância de baixo potencial estrogênico. Contudo outros estudos demonstram que a magnitude de resposta frente ao estímulo a algumas glândulas destes dois interferentes endócrinos é similar e, concluem que o BPA em concentrações inferiores a uma parte por trilhão são suficientes para provocar alterações nas funções do organismo e, portanto, este não deve ser considerado um interferente endócrino de baixo potencial (VOM SAAL & HUGHES, 2005).

É importante destacar que estudos epidemiológicos levaram à comprovação de que há correlação entre a concentração de bisfenol-A no sangue, com o desenvolvimento de doenças em seres humanos, tais como obesidade, síndrome dos ovários policísticos, hiperplasia do endométrio e abortos (HIROI *et al.*, 2004; SUGIURA-OGASAWARA *et al.*, 2005). Em estudo divulgado em 2008, foi encontrada correlação entre os níveis de BPA presente na urina de pessoas adultas (18 a 74 anos de idade), com o desencadeamento de diabetes e mau funcionamento do fígado, entre outros efeitos (LANG *et al.*, 2008).

Em geral, a quantidade média de BPA ingerida por pessoa é menor que 1 μ g/kg peso corporal/dia e os limites de referência variam entre as agências ambientais (a USEPA tem

como limite 0,05 mg/kg peso corporal/dia, enquanto a União Europeia considera 0,01 µg/kg peso corporal/dia), contudo estudos reportam que concentrações da ordem de nanogramas já produzem efeitos adversos, e que no caso de embriões ou fetos essas taxas são muito menores (KANG *et al.*, 2006).

No Brasil, o único fabricante do BPA é a Rhodia, que gera cerca de 25 mil toneladas por ano da substância. Segundo a empresa, o produto, de uso exclusivamente industrial, é utilizado na fabricação de resinas epoxy e de policarbonato (BRUGNERA, 2009). A Anvisa, que regulamenta as embalagens de alimentos no Brasil, declarou que as normas de utilização do BPA no País foram atualizadas tendo como referência o padrão de segurança da União Europeia. O uso da substância é aprovado com restrição de 0,26 mg.kg⁻¹ de plástico e seu uso é considerado seguro dentro dessas normas.

2.4.1 Propriedades físico-químicas do bisfenol-A

A massa molar do bisfenol-A (Figura 2.4) é de 228,31 g.mol⁻¹. A temperatura ambiente, o bisfenol-A encontra-se na forma de um pó branco pouco solúvel em água (120 - 300 mg.L⁻¹) com coeficiente de partição octanol-água, log K_{ow} de 3,4 (GROSHART *et al.*, 2001). A Tabela 2.3 apresenta as principais propriedades físicas e químicas deste composto e são essas propriedades que controlam a distribuição e o destino final dos EDs no meio ambiente (BERALDO, 2012).

Figura 2.4. Estrutura molecular do bisfenol-A.

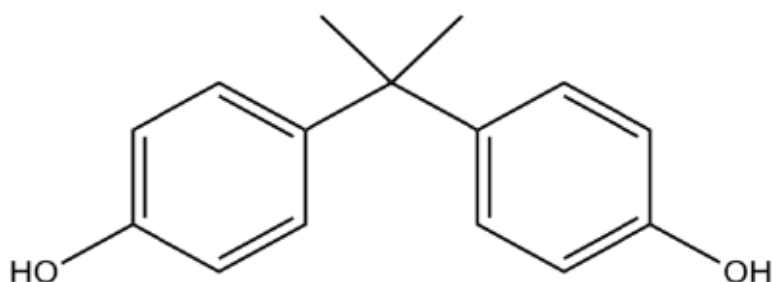


Tabela 2.3. Propriedades físicas e químicas do bisfenol-A.

Propriedades	Valor
CAS N°	80-05-7
Massa Molecular	228,29 g mol ⁻¹
Fórmula	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Densidade	1,195 g mL ⁻¹
Ponto de Ebulição	398 °C
Ponto de Fusão	155 °C
pKa	9,59 – 11,30
Solubilidade em água	300 mg L ⁻¹
Pressão de vapor	5,32x10 ⁻⁶ Pa
Log Kow	3,40

2.4.2 Meios de contaminação

A exposição aos desreguladores endócrinos pode ocorrer sob diferentes formas, como através da ingestão de água, ar e ao contato com o solo. A seguir serão apresentados de forma mais detalhada os possíveis meios de contaminação do BPA.

a) Lixiviados e Água

A solubilidade do BPA em água varia 120-300 g.mL⁻¹ (STAPLES *et al*, 1998.). O BPA pode ser encontrado em efluentes de fábricas que o produzem uma vez que este não é completamente removido durante o tratamento de águas residuais. Este efluente contendo BPA pode ser uma fonte de contaminação do ambiente aquático (STAPLES *et al*, 1998; KÖRNER *et al*, 2000). Recentemente, os níveis elevados de BPA foram identificados em lixiviados de um aterro de resíduos (BEHNISCH *et al*, 2001;. YAMAMOTO *et al*, 2001, FILHO *et al*, 2003). YAMAMOTO *et al*. (2001) relataram que os níveis de BPA nos lixiviados de um aterro de resíduos perigosos, variou de 1,3x10³ a 17,2 mg.L⁻¹. VANDENBERG *et al*. (2007) sugerem que a degradação de BPA de resíduos de plástico enterrados no aterro é o principal contribuinte para estes níveis

elevados. A lixiviação de substâncias químicas, tais como BPA dos plásticos presentes em aterros tem o potencial para contribuir para a contaminação do ambiente, uma vez que um grande volume de lixo é produzido anualmente e uma pequena proporção é reciclada. Porém, uma vez que estes lixiviados são descarregados após o tratamento, a concentração de BPA no efluente é consideravelmente menor. No entanto, estes efluentes que contêm BPA após o tratamento dos lixiviados são conhecidos por ser uma fonte de contaminação de BPA no ambiente aquático (BEHNISCH *et al.*, 2001; YAMAMOTO *et al.*, 2001, FILHO *et al.*, 2003).

As estações de tratamento de águas residuais são consideradas uma das principais fontes secundárias de poluição de BPA devido à sua remoção ou degradação incompleta por tratamento físico-químico e biológico (TAN *et al.*, 2007). O BPA pode entrar nos sistemas de tratamento de águas residuais municipais e industriais via descarga direta de esgotos e de águas pluviais. Além do tratamento de efluentes de esgoto, o BPA pode ser liberado no ambiente a partir efluentes de fábricas de papel e a partir da degradação natural do plástico policarbonato (MOHAPATRA *et al.*, 2010). Poços agrícolas e industriais podem causar a lixiviação do BPA para a água subterrânea (LATORRE *et al.*, 2003). BPA é geralmente presente em concentrações baixas em ambientes aquáticos. Estudos realizados nos EUA (STAPLES *et al.*, 1999), Alemanha (HEEMKEN *et al.*, 2001) e Holanda (BELFROID *et al.*, 2002) mostraram que os níveis de BPA em água de rios foram de 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou menos. Porém, concentrações nessa faixa (1-10 $\mu\text{g.L}^{-1}$) já demonstraram ser altamente tóxicas para a espécie de água doce e marinha (VANDENBERG *et al.*, 2007).

b) Níveis de BPA no Ar

Níveis de BPA no ar e no pó podem servir como outra potencial fonte de exposição de BPA aos humanos. Por causa das grandes quantidades de BPA produzidos anualmente, é possível que o BPA entra nas partículas de ar durante a produção de plásticos. Tem sido considerado que a presença de BPA em amostras ambientais (água, solo, etc.) podem

conduzir à sua vaporização, apesar da sua baixa pressão de vapor, permitindo que ela seja adsorvida no núcleo das partículas transportadas pelo ar (MATSUMOTO *et al.* 2005).

A foto-oxidação do BPA foi calculada como sendo entre 0,74 e 7,4 h a partir de uma pesquisa utilizando o Programa de oxidação atmosférica (KANG *et al.* 2006). Porém, o potencial de transporte de BPA no ar é muito baixo ($<0,0001\%$; $2,48 \times 10^{-4}$ a $0,351 \text{ ng.m}^{-3}$) do que na água (cerca de 30%) ou no solo (cerca de 68%) (STAPLES *et al.*, 1998). Geralmente, a possibilidade de inalação de elevados níveis de BPA de ar é muito baixa. No entanto, os trabalhadores de empresas que produzem produtos à base de BPA são uma exceção. Por exemplo, HANAOKA *et al.* (2002) relataram que a concentração de BPA na urina de trabalhadores que utilizam em pulverizadores de resina epóxi foi maior (média de $1,06 \text{ } \mu\text{mol.mol}^{-1}$ de creatinina) do que nos trabalhadores com empregos que não envolvem a utilização de produtos à base de BPA.

Em uma pesquisa para determinar a presença de desreguladores endócrinos em lares domésticos foram analisadas amostras de 120 casas. RUDEL *et al.* (2003) encontraram BPA em 86% das amostras de poeira das casas, em concentrações que variam 0,2 a $17,6 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$. Uma pesquisa adicional mediu os níveis de BPA em partículas presentes no ar livre de Osaka, Japão (MATSUMOTO *et al.* 2005). As amostras estudadas detectaram um nível médio de BPA de $0,51 \text{ ng.m}^{-3}$. Neste estudo também foi constatado uma variação sazonal leve nos níveis de BPA, com níveis crescentes do outono para o inverno e níveis decrescentes do inverno para a primavera.

c) Níveis de BPA no Solo

HEEMKEN *et al.* (2001) e FROMME *et al.* (2002) estudaram a absorção de BPA no solo. Os autores observaram que, de acordo com os valores de coeficiente de adsorção (K_{oc}) de BPA variando de 314 a 1524 e o coeficiente de partição octanol - água (K_{ow}) de 3,32, o BPA que é liberado para o solo ou nas águas de superfície pode ser absorvido para

o solo ou sedimentos. Verificaram também que, os níveis de BPA presentes em sedimentos são mais elevados do que aqueles em águas superficiais.

FENT *et al.* (2003) sugeriram que a semivida de BPA no solo é menor que 3 dias a partir de um estudo utilizando ^{14}C -BPA e do solo. A principal via de dissipação de ^{14}C -BPA no solo foi a formação de resíduos ligados. No entanto, a contaminação de bisfenol-A no solo pode ser correlacionada com a densidade populacional devido a um aumento na poluição do BPA por resíduos humanos, tais como os resíduos domésticos e / ou industriais (KAWAHATA *et al.*, 2004).

2.4.3 Métodos de tratamento para a remoção de BPA em soluções aquosas

O tratamento de BPA tem sido investigado usando uma série de técnicas, dentre as quais se destacam os processos biológicos, físico-químicos, químicos, eletroquímicos e avançados.

O emprego do tratamento biológico é uma alternativa amplamente utilizada na degradação de EDs (KÖLLER *et al.*, 2000; JOHNSON & SUMPTER, 2001; KANG & KONDO, 2002; SVENSON *et al.*, 2003), principalmente por tratar-se de um sistema de tratamento mais difundido (pois normalmente as empresas já possuem sistemas de tratamento de efluentes), que além de tratar maiores volumes, é também mais econômico (Xavier, 2011).

O método consiste na degradação de compostos orgânicos em tanques de lodo, com sistemas biológicos aeróbicos e anaeróbicos, monitorando-se continuamente a temperatura, a demanda química de oxigênio (DQO) e os contaminantes a serem degradados. Contudo, a aplicação desse tratamento é inviabilizada no caso de compostos fenólicos em concentrações superiores a 70 mg.L^{-1} , pois estes quando em altas concentrações, além de serem tóxicos aos microrganismos degradantes, podem

apresentar-se em formas recalcitrantes e tóxicas aos mesmos (BRITTO & RANGEL, 2008). Outra desvantagem é que os tratamentos biológicos requerem grandes áreas territoriais, além de apresentarem dificuldades operacionais associadas às condições de aclimação e de manutenção das populações de micro-organismos, principalmente frente às variações do efluente (XAVIER, 2011).

O tratamento físico-químico é em geral considerado incapaz de remover EDs. Vários autores alegam ineficácia do uso de sulfatos de alumínio e férrico ou abrandamento por cal, quanto à remoção de EDs (PETROVIC *et al.*, 2003, VIENO *et al.*, 2006). JOSEPH *et al.* (2013) estudaram a remoção de BPA através do processo de coagulação combinado com adsorção em carvão ativado em pó. Quando se utiliza apenas a coagulação, a remoção total de BPA em soluções aquosas foi inferior a 10% quando se utilizou Al_2SO_4 como coagulante, mostrando que esse método não é eficaz na remoção de bisfenol-A. HU *et al.* (2002) estudaram o processo de cloração do BPA demonstraram que essa técnica conduz a diversos subprodutos organoclorados, que podem ser cancerígenos e mutagênicos. Os autores sugerem também que a solução clorada de BPA apresenta uma capacidade de imitar o efeito do hormônio estrógeno. Por isso, faz-se necessário identificar os produtos da cloração de BPA e acompanhar sua atividade.

A remoção de EDs por filtração em membranas de MF e UF tem sido bastante utilizada. Muitos autores (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2001 e SCHÄFER & WAITE, 2002) propuseram que a tecnologia de membranas pode ser altamente eficaz na remoção de contaminantes emergentes de águas residuais. A remoção de bisfenol-A (BPA) por membrana de ultrafiltração (UF), foi investigada por BING-ZHI *et al.* (2008). Os resultados mostraram que as membranas de UF podem remover de maneira eficaz o BPA. Membranas com peso de corte de 2000-10,000 removeram mais de 92%, com uma concentração inicial de BPA variando de 100 a 600 g.L^{-1} . Quando o pH da solução se aproximou do pKa (9,6-11,3) do BPA, a eficiência de remoção de BPA caiu significativamente. Porém, uma das maiores problemáticas em se tratando da otimização da adsorção de EDs em membranas é o fouling, devido à matéria orgânica presente em águas residuais. Isto é, é de se esperar intuitivamente que a matéria natural orgânica

(NOM) concorra por sítios de adsorção com os EDs (MORANDI, 2011). Entretanto, com base nos seus dados, BING-ZHI *et al.* (2010) propuseram que a presença da NOM não exerceu impacto óbvio sobre a remoção de BPA. Na filtração de soluções com NOM e BPA, pôde ser percebido que a remoção do desregulador endócrino foi praticamente a mesma, quando comparada à solução isenta de NOM.

BOLONG *et al.* (2009) mostraram que a separação por OI resulta em separações quase completas de EDs, porém expõem a grande desvantagem da técnica como o alto consumo de energia, o que hoje, restringe o seu uso principalmente a processos para a obtenção de água potável e ultrapura. SNYDER *et al.* (2007) também explicitam que a necessidade de pressões relativamente altas para as técnicas de NF e OI implicam custos significativos de energia, desfavorecendo, assim, o uso de tal tecnologia.

Entre outros métodos reportados para a degradação de BPA destacam-se os métodos eletroquímicos, fotólise e os processos oxidativos avançados.

KURAMITZ *et al.* (2001) reportam a oxidação eletroquímica aplicada à remoção de BPA usando eletrodos de fibra de carbono. Uma remoção completa foi obtida para 50 mL de uma solução contendo 1×10^{-6} mol.L⁻¹ de BPA em 10 min, no entanto, a remoção foi inferior a 30% após 60 min de uma solução contendo 1×10^{-4} mol.L⁻¹ de BPA. Já HE *et al.* (2013) estudaram a remoção eletroquímica de BPA utilizando eletrodos de fio de poliéster. A completa remoção foi obtida para uma solução contendo 1×10^{-3} mol.L⁻¹ de BPA em 120 min utilizando um potencial de 0,75V, porém, para um potencial de 0,5Va eficiência de remoção cai para aproximadamente 30%.

A utilização da fotólise para degradação desses compostos vem sendo abordada em diversos trabalhos na literatura. A degradação de BPA por de fotólise direta (UV) e por fotólise combinada com peróxido de hidrogênio (UV + H₂O₂) foi estudada por CHEN *et al.* (2006). Os autores relataram que a exposição direta ao UV sem adição de H₂O₂ foi ineficaz para a degradação de BPA e na redução da atividade estrogênica. Entretanto, com a adição de H₂O₂ a eficiência de remoção aumenta de forma acentuada. Por exemplo, mais de 99% de remoção de BPA e atividade estrogênica foram obtidas se utilizando 50

mg.L⁻¹ de H₂O₂ sob uma influência de 5000 mJ.cm⁻² de radiação UV. Um estudo similar utilizando-se lâmpadas de mercúrio de baixa e média pressão foi realizado por ROSENFELDT & LINDEN (2004). Os autores obtiveram uma redução de 5% e 10–25% utilizando-se fotólise direta, respectivamente. Contudo expondo a mesma amostra a UV/H₂O₂ a uma taxa de 1000 mJ.cm⁻², taxa de irradiação típica de estações de tratamento de água, obteve-se mais de 90% de degradação BPA.

IOAN *et al.* (2007) estudaram a remoção de BPA utilizando as reações Fenton e sono-Fenton. De acordo com os autores, a eficiência de degradação do BPA é mais alta em pH 4. A taxa de degradação do BPA aumentou com o aumento da concentração inicial de Fe(II) e com a diminuição do pH inicial. A degradação completa ocorreu em 40 min nas condições de 2,5 mg.L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O e pH 4 utilizando o processo sono-Fenton. Nas mesmas condições para o processo Fenton, a degradação foi completa em 50 min de reação. A reação de Fenton para degradação de BPA também foi estudada por KATSUMATA *et al.* (2004) usando lâmpada de Xe emitindo luz UV a 300 nm. O estudo mostrou que as condições ótimas são pH4,0 com uma razão H₂O₂/Fe(II) de 10 mol.L⁻¹, a qual proporcionou degradação completa de 10 mg.L⁻¹ de BPA após 9 min de reação.

Mineralização de bisfenol-A por ozonização catalítica sobre alumina foi estudada por KEYKAVOOS *et al.* (2013). O estudo reportou que em sistemas de ozonização individual apenas 35% de conversão do carbono orgânico total (COT) foi conseguida em 60 minutos. Utilizando 1 g.L⁻¹ de catalisador de alumina a remoção de COT aumentou a 90%. Estudo do efeito de partículas de catalisador mostrou que, reduzindo o tamanho das partículas a pó, a remoção de COT aumentou significativamente de 44% a 90% sob condições ótimas de reação. Os autores verificaram também que o aumento da quantidade do catalisador de alumina de 0,5 a 4 g.L⁻¹ não mostrou um forte efeito sobre a remoção do COT.

Processos de sorção são geralmente considerados melhores nos tratamentos de águas devido à facilidade de operação e simplicidade no processo. Além disso, estes processos podem eliminar ou reduzir os diferentes tipos de poluentes orgânicos e

inorgânicos da água ou de águas residuais, e, portanto, têm uma vasta aplicação no controle da poluição das águas (BABEL & KURNIAWAN, 2003; AKSU, 2005).

A técnica de sorção tem demonstrado sucesso na remoção de diferentes tipos de poluentes orgânicos como foi mostrado por JOSEPH *et al.* (2013) e DONG *et al.* (2010) na remoção de BPA, SNYDER *et al.* (2007) na remoção de produtos farmacêuticos, LI *et al.* (2013) na sorção competitiva de 17 α -etinilestradiol, bisfenol-A e 4-*n*-nonilfenol, WANG *et al.* (2008) na remoção de pentaclorofenol. Todos os estudos foram realizados diversos utilizando materiais como sorventes. Cabe salientar que a escolha do material adequado para a remoção de BPA é muito importante para atingir melhores eficiências de remoção.

O processo de sorção é detalhado no item 2.5.

2.5 Sorção

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

Sorção é o termo genérico que envolve tanto os fenômenos de adsorção quanto os de absorção. A adsorção consiste no processo de concentração de um soluto em uma superfície ou interface já a absorção é o processo que ocorre pela interpenetração de um soluto em outra fase (PERRY *et al.*, 1984).

A sorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (sorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (sorvente). Este processo pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido.

A sorção em sólidos sorventes apresenta grande importância na proteção do meio ambiente uma vez que este processo permite remover de forma efetiva poluentes de correntes gasosas e de soluções líquidas. Além disso, podem ser atingidos altos graus de purificação. Por este motivo, a sorção é uma técnica utilizada no final da sequência de processos para tratamento de águas e efluentes. A utilização da técnica de sorção para controle da poluição envolve sorção tanto de compostos inorgânicos quanto orgânicos. Como exemplo de espécies inorgânicas temos os metais pesados, nitrato, fosfato, sulfato, flúor e cloro. De compostos orgânicos temos os compostos orgânicos voláteis, pesticidas, fenóis e outros compostos orgânicos emergentes, por exemplo o BPA.

A sorção pode ser química (também chamada de quimissorção) ou física (também chamada de fisissorção). Na sorção física é possível formar camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na sorção química forma-se uma única camada molecular sorvida.

No processo de sorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. No interior do sólido as moléculas (ou átomos) são completamente cercadas por moléculas similares, estando sujeitas a forças balanceadas e, como as moléculas da superfície estão sujeitas a forças não-balanceadas, ou forças residuais, elas podem atrair as moléculas do soluto na fase em contato, sendo este fenômeno chamado de sorção física. Nesse caso, a molécula sorvida não é fixa em um sítio específico da superfície e pode mover-se livremente na mesma uma vez que a adsorção física é resultante da aplicação de forças de London e van Der Waals (forças de dispersão ou dipolo-dipolo, por exemplo), caracteriza-se por uma baixa energia de adsorção. Na sorção física as interações são de longo alcance (alguns nm), mas fracas, sendo a energia liberada quando uma molécula é sorvida fisicamente da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS & DE PAULA, 2004).

No que se refere à sorção química, esta envolve altas energias de sorção logo, o adsorbato forma fortes ligações nos centros ativos do adsorvente. Essa ligação entre o sorvato e o sorvente acontece nos sítios ativos do sólido sorvente. A energia livre total de

sorção é resultante do somatório independente das interações eletrostáticas, químicas (por exemplo, complexação e quelação), pontes de hidrogênio, forças de dispersão e van Der Waals e forças hidrofóbicas.

A sorção de poluentes (orgânicos ou inorgânicos) por partículas minerais pode ser influenciada por uma série de fatores, os quais se relacionam diretamente com a eficiência do processo. Estes fatores são: características do sólido sorvente, características do sorbato e características químicas da solução.

As características do sorvente que influenciam no processo de sorção são: área superficial, estrutura dos poros, tamanho das partículas e distribuição granulométrica. Sólidos de elevada área superficial apresentam maiores índices de sorção, já que possuem maior área disponível para reações entre os sítios superficiais e os poluentes em solução. No caso dos sorventes não porosos, a área superficial aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho de partícula. De forma semelhante, a estrutura dos poros é fator de importância, já que somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho molecular do sorbato serão efetivos no processo. É essencial, também, a análise granulométrica dos sólidos utilizados como sorventes, bem como a determinação da faixa melhor granulométrica a ser aplicada considerando fatores técnicos e econômicos (FÉRIS, 2008).

Já as principais características do sorbato que influenciam na sorção são: massa molar e solubilidade. O tamanho da molécula a ser sorvida determina a capacidade de sorção, isso porque o acesso aos poros do carvão (microporos, mesoporos e macroporos) atua como limitante no processo. A solubilidade do sorvato determina as interações hidrofóbicas, e, portanto tem caráter fundamental no processo (ZANELLA, 2012).

A sorção é influenciada pela carga superficial do sorvente e pelo grau de ionização do soluto, que, por sua vez, são influenciados pelo pH da solução (fatores esses que caracterizam a solução). Assim, o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do soluto, controlando, dessa forma, as interações eletrostáticas entre sorvente-sorbato e soluto-soluto.

2.5.1 *Sólidos sorventes*

Sólidos sorventes são partículas sólidas, porosas e insolúveis utilizadas no processo de sorção em fase estacionária. Muitos materiais sólidos têm sido aplicados a uma grande gama de processos de separação, onde as tecnologias atuais visam combinar custo acessível com alta eficiência de operação. Esses sólidos podem ser utilizados uma vez e descartados ou, o que é mais comum, utilizados de forma regenerativa em vários ciclos. Assim, torna-se fundamental a utilização de sorventes de baixo custo e boa capacidade de sorção (FÉRIS, 2001).

A escolha do material adsorvente é um fator importante no estudo do mecanismo de adsorção, pois uma variedade de sólidos porosos oferece a possibilidade de separação e purificação de compostos químicos devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, estes adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção. A capacidade de adsorção é proporcional à área interfacial sólido-líquido e à afinidade (interações química ou física) do adsorvente pelo adsorbato, de modo que as quantidades adsorvidas somente são significativas quando o sólido apresentar uma elevada superfície específica e uma forte interação sólido-líquido (OLIVEIRA, 2006).

Como a sorção é um fenômeno relacionado às características do sólido sorvente, os materiais mais utilizados possuem grande área superficial por unidade de massa. Os materiais sorventes podem ser de origem natural ou sintética, e em geral são amorfos, pouco cristalinos e com estrutura porosa e pouco regular. Dentre os sólidos sorventes, os mais conhecidos e utilizados são o carvão ativado, alumina ativada, sílica gele zeólitas. Além dos sólidos sorventes convencionais, que possuem estruturas e poder de remoção de poluentes amplamente estudados, se torna cada vez mais frequente a utilização de sólidos sorventes alternativos, provenientes principalmente de resíduos ou rejeitos industriais.

LIU *et al.* (2009) estudaram a remoção de bisfenol-A utilizando dois tipos de carvões ativados comerciais (W20 e F20). Os resultados indicaram que o carvão W20 e sua amostra modificada térmica (W20N) representaram a melhor capacidade de adsorção alcançando capacidades de adsorção de 382,12 e 432,34 mg.g⁻¹, respectivamente. Os

autores verificaram também que a quantidade adsorvida de BPA diminui com o aumento da temperatura (de 288 para 318K) e permanece praticamente igual com o aumento de pH (5,0-9,0).

SENTURK *et al.* (2009) utilizaram uma organobentonita para a remoção de fenol. A organobentonita foi obtida através da modificação de uma bentonita sódica com brometo de cetiltrimetilamônio. De acordo com os resultados, para uma solução inicial de fenol de 110 mg.L⁻¹, a máxima remoção foi observada em pH de 9,0 e tempo de contato de 1 h. Nestas condições a eficiência de remoção de fenol foi de 58,5%.

XIE *et al.* (2012) estudaram a capacidade de adsorção de uma zeólita natural e uma zeólita modificada por hexadeciltrimetilamônio para a remoção de compostos fenólicos ionizáveis (fenol, p-clorofenol e bisfenol-A) e compostos orgânicos não-ionizáveis (anilina, nitrobenzeno, e naftaleno, com hidrofobicidade diferente). A zeólita modificada mostrou uma grande capacidade para a remoção dos compostos orgânicos, enquanto que para a zeólita natural foi observada uma baixa adsorção. De acordo com os autores, a adsorção dos compostos ionizáveis dependia fortemente do pH, aumentando em condições de pH alcalino. A adsorção de produtos químicos não ionizáveis, ao contrário, era praticamente a mesma em todos os níveis de pH estudados. Os autores observaram também que a adsorção de ambos os tipos de compostos orgânicos correlacionaram-se bem ao valor de K_{ow} desses compostos, sugerindo que os contaminantes orgânicos mais hidrofóbicos são mais facilmente retidos pela zeólita modificada.

DURUSUN *et al.* (2005) apresentaram um estudo de adsorção de fenol a partir da solução aquosa em carbono de polpa de beterraba (BPC). Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção do adsorvente foi consideravelmente afetada pelo pH inicial, pela temperatura e pela concentração de fenol inicial. A capacidade máxima de adsorção foi de 89,5 mg.g⁻¹ para uma concentração inicial de fenol de 500 mg.L⁻¹ à temperatura de 60 °C e pH = 6,0.

2.5.2 *Carvão ativado*

O carvão ativado, carvão ativo ou carbono ativado é uma forma amorfa de carbono, tratado para aumentar suas propriedades de adsorção. Pode ser fabricado a partir de diversos materiais orgânicos tais como madeiras, cascas de coco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos, entre outros (SERPA, 2000).

O carvão ativado tem sido amplamente utilizado como sólido adsorvente, tanto no tratamento de águas de abastecimento como de efluentes, em etapas de polimento final. A sua utilização resulta em uma remoção efetiva dos poluentes, conferindo um alto grau de purificação de correntes líquidas ou gasosas contaminadas. No segmento industrial, ele é empregado principalmente para remoção de cor, odor, sabor, poluentes orgânicos e inorgânicos.

O carvão ativado é preparado através de dois processos consecutivos. O primeiro deles é a carbonização (pirólise), realizada por aquecimento da matéria-prima, a temperaturas de até 700°C, e com um fornecimento insuficiente de oxigênio para evitar a sua combustão completa. O resultado desse procedimento é uma mistura de carvão amorfo e cristalino, alcatrão e cinzas. O segundo processo é a ativação do carvão que pode ser física ou química.

Na ativação física, utilizam-se as propriedades oxidantes de gases como o vapor d'água a temperaturas menores que 800°C ou CO₂ a temperaturas elevadas entre 700 e 1100°C, resultando em uma estrutura porosa bastante fina apropriada para o uso em processos de sorção (RUTHVEN, 1984). A grande vantagem desta forma de ativação em relação à ativação química é que nesta a degradação do meio ambiente é menor, pois os subprodutos são gases como CO₂ e CO, em baixos teores.

Na ativação química, vários agentes químicos pode ser utilizados, tais como ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂CO₃, NaOH, H₂SO₄, etc., agindo no desenvolvimento da porosidade por meio de desidratação e degradação. Carvões ativados com área de superfície muito alta têm sido preparados por ativação química. A vantagem da ativação química sobre a física

está relacionada com a obtenção de rendimentos superiores, resultantes do fato de a ativação química se processar em uma única etapa. Além disso, realiza-se a temperaturas de ativação inferiores do processo de ativação física. Por outro lado, o processo de ativação química exige que seja feita uma lavagem do sólido após ativação para eliminação do agente de ativação bem como dos produtos da degradação, gerando contaminantes líquidos e exigindo o tratamento destes efluentes.

A estrutura e o tamanho dos poros do carvão ativado são propriedades importantes no processo de sorção. Diferenças nas características de sorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. O carvão ativado pode ser fornecido em duas formas físicas, classificadas de acordo com o tamanho das partículas: em pó com diâmetro inferior a 0,074 mm e granular com diâmetro superior a 0,1mm.

A superfície do carvão ativado é normalmente apolar. Desta forma, esse tipo de sorvente tende a ser hidrofóbico e organofílico por isso é utilizado principalmente na sorção de compostos orgânicos (RUTHVEN, 1984).

2.5.3 Zeólitas

As zeólitas vêm recebendo atenção em estudos que visam sua aplicação na remoção de contaminantes em efluentes industriais bem como no tratamento de água (SCHICK *et al.*, 2011; CHAO *et al.*, 2012; XIE *et al.*, 2013; WAN NGAH *et al.* 2013). São sólidos capazes de imobilizar em sua superfície determinados componentes de uma fase fluida, devido a sua significativa área superficial interna na forma de microporos de geometria fixa que proporcionam a adsorção seletiva de moléculas cujo tamanho permita sua entrada nos canais da zeólita.

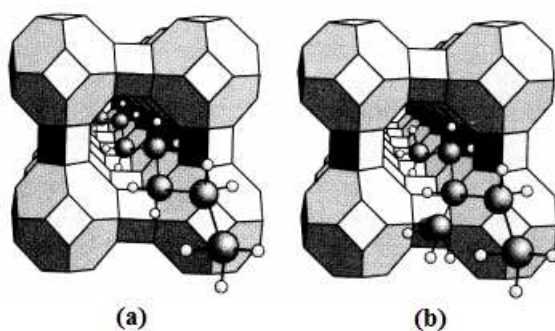
Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formando redes cristalinas tridimensionais, constituídas, em geral, por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados uns aos outros por oxigênios compartilhados. Apresentam carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura cristalina, a qual é balanceada por cargas

positivas de cátions permutáveis, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Para cada átomo de Al existe um cátion para compensar a carga negativa e, estando fora da rede cristalina, é facilmente trocado por outros cátions em solução (WANG *et al.*, 2008).

As zeólitas são sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro de seus canais. Na Figura 2.5 é apresentado o mecanismo de separação, em (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita e em (b) o volume excessivo da molécula impede a penetração nos poros.

Figura 2.5. Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros.

Fonte: LUNA & SCHUCHARDT (2001).



Além da carga negativa que apresentam, as zeólitas são hidrofílicas, e, portanto, têm pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos hidrofóbicos. Entretanto, a permanente carga estrutural negativa que apresentam torna possível sua modificação. Dessa maneira, a superfície da zeólita é modificada, capacitando, assim, a zeólita a remover simultaneamente diversos tipos de poluentes da água, incluindo os compostos orgânicos hidrofóbicos, tornando-a um adsorvente versátil para aplicações em tratamentos de água (FUNGARO E BORRELY, 2012).

Os agentes modificadores da superfície da zeólitas mais utilizados são os surfactantes catiônicos. Dentre eles destacam-se as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa, principalmente o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) devido a sua disponibilidade e baixo custo.

A concentração inicial de surfactante utilizada afeta a quantidade de surfactante sorvido na zeólita. Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de surfactante existem como monômeros em solução aquosa formando uma monocamada na superfície externa da zeólita carregada negativamente via troca iônica. Por outro lado, quando a concentração é maior que a CMC as moléculas de surfactante se associam para formar micelas em solução, além dos monômeros. Assim, forma-se uma bicamada, via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante, devido às forças coercivas fracas de Van der Waals (GUAN *et al.*, 2010).

Vários estudos têm sido realizados sobre a modificação da superfície de zeólitas. CHAO *et al.* (2012), utilizaram zeólitas Na-Y modificadas superficialmente por n-octadeciltriclorosilano na sorção de compostos orgânicos com diferentes solubilidades em água. A zeólita modificada apresentou caráter anfifílico, sendo hidrofóbica na superfície externa e hidrofílica no interior dos poros. Assim, verificou-se que compostos com alta solubilidade em água poderiam ser sorvidos pela zeólita desde que seu tamanho permitisse a entrada nos poros. Já compostos com baixa solubilidade seriam sorvidos pela superfície externa.

XIE *et al.* (2013) estudaram a remoção de poluentes catiônicos (amônio), aniônicos (fosfato) e orgânicos (ácidos húmicos) da água utilizando zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão e modificadas com quitosana. Os autores evidenciaram que a modificação da zeólita melhorou efetivamente a remoção desses compostos.

DONG *et al.* (2010) sintetizaram, a partir de cinzas volantes de carvão, uma zeólita (ZFA). Essa zeólita então foi modificada com HDTMA (SMZFA) para ser utilizada na sorção de BPA. Os resultados indicaram que, enquanto a ZFA não teve nenhuma afinidade com o BPA, a zeólita modificada (SMZFA) mostrou alta capacidade de adsorção. Absorção de BPA foi muito influenciada pelo pH, aumentando em condições de pH alcalino, pH este que permite a desprotonação de BPA para formar ânions orgânicos. O SMZFA com maior área BET e maior quantidade de carga HDTMA apresentou maior retenção de BPA. A absorção de BPA por SMZFA foi ligeiramente melhorada na presença de NaCl, e foi aumentada a uma temperatura baixa. Os autores

acreditam que os ânions de BPA interagem fortemente com as cargas positivas do HDTMA, e que os dois anéis de benzeno hidrofóbicos presentes no BPA ficam no interior das bicamadas do HDTMA.

TSAI *et al.* (2006) estudaram o comportamento da adsorção de bisfenol-A em solução aquosa utilizando como adsorvente uma zeólita hidrofóbica a 25 °C. Os autores concluíram que a zeólita microporosa mostrou excelente afinidade com o adsorbato hidrofóbico, o que indica que a adsorção possa ser um fenômeno físico com a presença de forças de London. Verificou-se também que a adsorção depende fortemente da concentração inicial de BPA e da dosagem do adsorvente. O efeito do pH da solução na capacidade de adsorção só é significativo a valores de pH muito básicos, provavelmente devido a desprotonação do bisfenol-A e das interações eletrostáticas resultantes.

O potencial de zeólitas modificadas com bicamada de brometo de n-cetilpiridínio (CPB) como adsorventes de ácidos húmicos (HA) em solução foi estudada por ZHAN *et al.* (2010). Os resultados mostraram que a zeólita natural teve pouca afinidade como HA em solução aquosa, mas as zeólitas modificadas com o CPB apresentaram alta eficiência de adsorção de HA. A eficiência de adsorção de HA foi dependente da quantidade CPB utilizada na modificação da zeólita, da concentração inicial de HA, do tempo de contato e do pH da solução. A maior quantidade de CPB e o tempo de contato de 1500 min apresentaram uma melhor eficiência de adsorção do HA. O pH ácido mostrou-se mais favorável para adsorção de HA.

2.5.4 Isotermas de sorção

O estudo do equilíbrio de adsorção permite estimar a capacidade do material para adsorver várias moléculas. Este estudo é feito pelas isotermas de adsorção que representam uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido e a concentração na fase fluida a uma temperatura constante. Neste estudo foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

Isoterma de Langmuir

Um dos modelos teóricos de isotermas mais simples e que considera a sorção em monocamada é a isoterma de Langmuir (Equação 2.1) (LANGMUIR, 1918). Esse modelo foi desenvolvido para representar a sorção química em diferentes sítios de sorção.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde: q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $q_{m\acute{a}x}$ constante de capacidade máxima de sorção, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L constante de energia de sorção, expressa em ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Para reproduzir (modelar) o comportamento de uma sorção em monocamada em uma superfície, o modelo de Langmuir supõe a adsorção de moléculas sob um número fixo bem definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula por vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de sorção para todos os centros ativos da superfície.

O modelo de Langmuir considera que o número de sítios por unidade de massa do adsorvente é fixo, a adsorção pode ocorrer até uma condição de equilíbrio quando todos os sítios são ocupados, que corresponde à condição de formação completa da camada monomolecular de cobertura da superfície pelas espécies adsorvidas (OLIVEIRA, 2006).

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, e isso se deve entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, em muitos sistemas a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais (ZANELLA, 2012).

Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich (Equação 2.2) é a primeira descrição conhecida da relação não ideal e da adsorção reversível e não se restringe à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado a várias camadas de adsorção e com distribuição não uniforme de calor e a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. SUZUKI (1990) descreve que a equação de Freundlich, por se tratar de uma relação empírica, permite observar que não há limite para a capacidade de sorção, pois a quantidade sorvida tende ao infinito quando a concentração da solução aumenta.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde: q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_f capacidade de sorção, expressa em $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$; e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). K_f e $1/n$ são parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de sorção do sorvente e com a intensidade de sorção, respectivamente. O expoente $1/n$ fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de sorção favorável. Quanto mais próximo de um for o valor de $1/n$, mais favorável é o processo de sorção.

Essa equação considera que a energia de adsorção decresce à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, assumindo que há existência de múltiplas camadas, o que a diferencia da equação de Langmuir. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (GOLDANI, 2007).

Isoterma de Sips

A isoterma de Sips (Equação 2.3) (SIPS, 1948) é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich deduzida para prever os sistemas de adsorção heterogênea e contornar a limitação da concentração de adsorbato crescente associado com o modelo da isoterma de Freundlich. Em baixas concentrações de adsorbato, a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que em concentrações elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada que é característica da isoterma de Langmuir (FOO & HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e^\gamma}{1 + b \cdot C_e^\gamma} \quad \text{Equação 2.3}$$

onde: q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $q_{m\acute{a}x}$ constante de capacidade máxima de sorção, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b constante de equilíbrio, expressa em ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), e γ é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema. Se o valor de γ é igual a 1, então a equação será uma equação de Langmuir. Alternativamente, quando C_e ou b se aproximarem de 0, a equação se reduz a isoterma de Freundlich (DWIVEDI *et al.*, 2011).

2.5.5 Regeneração de sólidos sorventes

A economia do processo de sorção está fortemente relacionada à reutilização do sorvente, sendo um grande desafio encontrar métodos tecnicamente e economicamente viáveis para a regeneração deste. Existem vários métodos estabelecidos para a regeneração de sólidos sorventes saturados que foram apresentados no passado e vêm sendo constantemente estudados.

SABIO *et al.* (2004) utilizaram três métodos de regeneração térmica: pirólise, pirólise-gaseificação e gaseificação direta, aplicados em carvão ativado saturado com p -

nitrofenol. Os três métodos mostraram bons resultados, no entanto, a gaseificação direta apresentou 87% de recuperação na capacidade de sorção do carvão ativado regenerado.

LEI *et al.* (2009) investigaram a regeneração eletroquímica de zeólitas saturadas com amônia. Através do método eletroquímico as zeólitas saturadas foram completamente regeneradas neste estudo. Utilizando NaCl como um eletrólito de suporte, a taxa de conversão de amônia adsorvida pelas zeólitas em gás nitrogênio foi maior que 96%, enquanto que a taxa de conversão ao nitrato foi inferior a 4%, nem amônia ou nitrito foram detectados na solução após a eletrólise. Os autores verificaram que a solução de regeneração pode ser reutilizada várias vezes ao longo de um longo período de tempo com a quantidade adequada de NaCl adicionado à solução. Mesmo após a solução ter sido reutilizada por cinco vezes, ela ainda podia regenerar completamente as zeólitas.

A aplicação de radiação micro-ondas para a regeneração de carvões ativados saturados com ácido salicílico, um metabólito presente em um analgésico comum frequentemente encontrados em águas residuais da indústria farmacêutica foi estudada por ANIA *et al.* (2007). O carvão saturado foi tratado em um reator de quartzo por meio de irradiação de micro-ondas a 2450 MHz e a diferentes temperaturas e atmosferas. A dessorção do poluente foi conseguida em temperatura elevada e em atmosfera oxidante. Após seis ciclos, a eficiência de regeneração era elevada (99%).

WANG *et al.* (2006) utilizaram dois métodos, oxidação com reagente Fenton, e combustão a alta temperatura, para a regenerar zeólitas naturais e sintéticas (MCM-22) saturadas com azul de metileno. Os resultados indicaram que a zeólita MCM-22 apresentou maior capacidade de adsorção ($1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$) que a zeólita natural ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$) para uma concentração inicial de corante de $2,7 \times 10^{-5} \text{ M}$. A regeneração física por combustão a alta temperatura apresentou melhores resultados do que a regeneração química, utilizando a oxidação Fenton. A regeneração por combustão da zeólita modificada, dependendo da temperatura e do tempo de regeneração, mostrou que a capacidade de adsorção foi a mesma ou superior, em comparação com a amostra nova. A capacidade de adsorção da zeólita após a oxidação Fenton foi de 60%.

A regeneração de carvão ativado granular saturado com p-clorofenol por ultrassom a 21 kHz foi avaliada por HAMDAOUI *et al.* 2003. A dessorção de p-clorofenol do carvão ativado foi estudada com e sem a aplicação de ultrassons. Os resultados mostraram que as taxas de regeneração aumentaram com o aumento da intensidade do ultrassom. Este aumento foi mais evidente com o aumento da temperatura. A adição de etanol ou NaOH no sistema provocou um aumento da quantidade de p-clorofenol dessorvido, especialmente na presença do ultrassons.

SCHICK *et al.* (2011) realizaram um estudo sobre a regeneração de zeólitas do tipo clinoptilolita modificadas com HDTMA-Br saturadas com nitrato utilizando solução aquosa de NaBr. Os resultados obtidos mostraram que a zeólita modificada poderia ser facilmente e completamente regenerada, o que possibilita o seu uso em sistemas contínuos de remoção de nitrato.

COONEY *et al.* (1983) avaliaram dezenove solventes em processo batelada que envolve a dessorção de fenol de carvão ativado. Três dos melhores solventes que também possuem miscibilidade completa com água (acetona, dimetilformamida, metanol) foram testados ainda em leito fixo. O metanol apresentou os melhores resultados, atingindo 88% da capacidade de sorção após uma hora de regeneração, e essa capacidade essencialmente estabilizou após 5 regenerações em um valor de 81% da capacidade comparada ao carvão ativado novo. Os autores destacam como vantagens nesta técnica a eficiência do etanol, a facilidade de execução do processo e a possibilidade de recuperação do solvente.

Dentre as diferentes técnicas de regeneração, cada uma apresenta suas respectivas características e área de aplicação. No entanto, os custos associados representam o fator limitante para uma maior aplicação destes métodos.

Geralmente os processos de regeneração de carvão por solventes são aplicados a métodos de sorção reversíveis, tais como tratamento de efluentes com altas concentrações de compostos orgânicos e efluentes contendo sorbatos de elevados valores comerciais.

GUO *et al.* (2011) destacam algumas vantagens e desvantagens na prática da regeneração do mesmo por solventes: 1) o processo pode recuperar facilmente substâncias úteis; 2) a reativação do sólido sorvente pode ser realizada na mesma torre de sorção/regeneração; 3) facilidade de aplicação prática e 4) menor perda de massa de carvão. Como desvantagens, podem ser citadas: 1) o solvente muitas vezes pode fazer vários poluentes se tornarem dessorvidos; 2) a regeneração não é completa devido aos poros do carvão estar ocupados por ar, afetando a taxa de recuperação e 3) necessidade de recuperação do solvente.

Outra técnica promissora que desperta interesse na degradação de vários compostos orgânicos é a técnica de ultrassom, (CHOWDHURY & VIRARAGHAVAN, 2009). Vários pesquisadores têm estudado o papel do ultrassom nos processos de dessorção (SCHUELLER & YANG, 2001; REGE *et al.*, 1998;). Por exemplo, REGE *et al.* (1998) relataram que a taxa de dessorção de carvões ativados aumenta significativamente com o uso do ultrassom. Já ZHANG *et al.* (2003) concluíram que a regeneração de carvão ativado granular com ultrassom proporcionam o uso mais eficiente da energia em um procedimento mais simples.

2.5.6 Sorção em coluna de leito fixo

Dados obtidos a partir de estudos de equilíbrio em batelada são úteis para adquirir informações que relacione a natureza do adsorvente com o adsorbato. Entretanto, eles não geram dados em escala industrial com exatidão, pois normalmente é empregado um sistema de fluxo contínuo. Por esta razão, há uma necessidade de realizar estudos em coluna, como sistemas em leito fixo, para estimar previamente o potencial de um sistema em escala industrial (WONG, 2003).

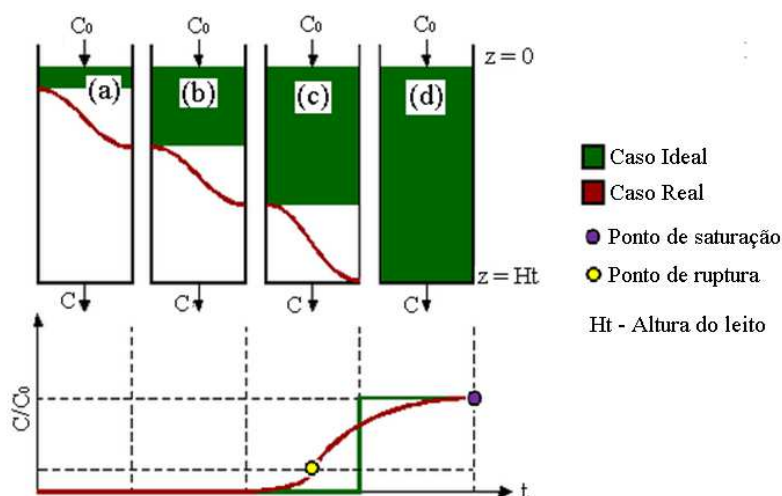
Os processos de adsorção em leito fixo são usados industrialmente com diferentes objetivos dos experimentos em bancada. Entre estes destacam-se: a purificação de efluentes, a recuperação de solutos e a separação de componentes em uma mistura. A

escolha da utilização do leito fixo em uma escala industrial tem suas vantagens, pois é simples de se operar, ocupa um pequeno espaço para sua instalação, baixo custo de construção, não polui o meio ambiente, pode ser regenerado em baixas temperaturas com o uso de energia solar, o tratamento ocorre de forma contínua e a fácil ampliação da escala laboratório para escala industrial. Porém, o leito fixo apresenta algumas desvantagens que estão ligadas ao tempo de residência no leito. Além disto, o leito fixo não permite o rápido aquecimento e resfriamento de um grande volume de adsorvente devido à sua baixa condutividade térmica. O aumento da temperatura do leito leva a uma redução na saturação e a perdas na regeneração em cada ciclo (SILVA *et al.*, 2005).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do sorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente.

A eficiência das colunas de leito fixo é descrita através do conceito de curva de ruptura ou de saturação. A curva de ruptura (Figura 2.6) é representada graficamente por C/C_0 versus t em que C/C_0 corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna.

Figura 2.6. Curva de Ruptura. Fonte: Adaptado de BORBA, 2006.



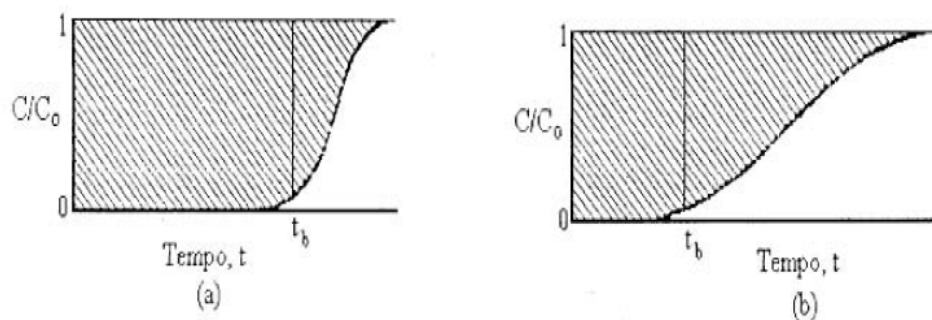
A região curvilínea apresentada pela Figura 2.6, dividida em quatro seções (a, b, c e d), é definida como a região de zona de transferência de massa (ZTM) onde ocorre a adsorção. A Figura 2.6 mostra um caso de fluxo descendente, onde no início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorbato como apresentado pela seção (a). Com o decorrer do processo a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, como apresentado pela seção (b), praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta sensivelmente diz-se que o sistema iniciou a ruptura é o ponto de ruptura (PR), conforme apresentado pela seção (c). Geralmente o ponto de ruptura é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial. O ponto de saturação (PS) representado pela seção (d) ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 95% e então mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (KLEINUBING, 2006).

A ZTM se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM,

mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção.

Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva será mais inclinada, como pode ser observado na Figura 2.7a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado pela Figura 2.7b.

Figura 2.7. Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla. Fonte: KLEINUBING, 2006.



De acordo com PERUZZO (2003) os fatores que influenciam a forma da curva de ruptura estão ligados a taxa de remoção, ao mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial do adsorbato, o comprimento e o diâmetro do adsorvente. Assim, o tempo para atingir o ponto de ruptura geralmente diminui com uma diminuição do comprimento do leito, com o aumento do tamanho de partícula do adsorvente, um aumento da vazão através da camada e um aumento da concentração inicial de contaminante.

Quando o ponto de ruptura é alcançado, ou seja, quando a concentração do soluto no efluente após a coluna atinge 5 a 10% da concentração C_0 do efluente o processo é interrompido (STYLIANOU *et al.*, 2007).

3. Materiais e Métodos

O presente capítulo é destinado à apresentação da metodologia empregada na realização deste trabalho, descrevendo os materiais utilizados e apresentando os detalhes dos procedimentos experimentais.

3.1. Especificações dos reagentes e dos sorventes

Foram utilizados como sólidos sorventes o carvão ativo comercial com granulometria entre 1,4 e 2 mm (Synth), a zeólita natural granular Watercel ZN1030 com granulometria entre 1 e 3 mm, a zeólita natural em pó Watercel ZN0410 com granulometria de entre 0,4 e 1mm e zeólita sódica com granulometria entre 0,4 e 1 mm (todas cedidas pela indústria Celta Brasil Ltda). Como sorvato foi utilizado bisfenol-A (Aldrich $\geq 99\%$). Para a modificação da superfície da zeólita natural foi utilizada quitosana, proveniente de cascas de camarão, de baixa viscosidade com grau de desacetilação de 99% (Sigma-Aldrich). Os solventes utilizados como agentes regeneradores foram acetona (Nuclear PA), n-pentano (Vetec 99%, PA) e diclorometano (Vetec, PA).

3.2. Especificações dos equipamentos

Os equipamentos utilizados na pesquisa foram: agitador de Wagner (modelo MA160, marca Marconi) para realização dos ensaios de sorção, balança analítica Shimadzu, modelo AY220, balança semi-analítica Marte, medidor de pH Digimed, modelo DM20, agitador mecânico Fisaton e bomba de vácuo Primateq para o sistema de filtração. Para a análise de BPA, utilizou-se um espectrofotômetro Pró-Análise modelo UV-1600 (UV-Visível) no comprimento de onda de 225nm. Para a regeneração do sorvente foi utilizado banho de ultrassom aquecido Sanders modelo SW2000 (38 khz).

3.3. Modificação química superficial da zeólita natural em pó e granular

A modificação da superfície da zeólita natural com quitosana foi baseada no trabalho de LIN & ZHAN (2012). A solução de quitosana foi preparada por dissolução de 0,8 g de quitosana em 40 mL de solução de ácido acético 2% em agitação contínua. A massa de 4 g de zeólita natural foram dispersas em 40 mL de água destilada e mantidas em agitação durante 30 min. A solução de quitosana foi, então, adicionada à suspensão de zeólita, e o sistema continuou a ser agitado durante 1,5 h. Depois disso, o pH do sistema foi ajustado a 9,0 com solução de hidróxido de sódio (NaOH). O sistema resultante foi deixado em repouso, filtrado e após lavado com água destilada. A zeólita natural seca em estufa a 105 °C.

3.4. Solução sintética de bisfenol-A

Foram preparadas soluções estoque de bisfenol-A ($\geq 99\%$ da marca Aldrich) de 10 g.L⁻¹ em álcool metílico P.A. (Nuclear) devido a sua baixa solubilidade em água (CHOI *et al.*, 2005). Esta solução estoque foi dissolvida em água destilada e deionizada na

concentração de 500 mg.L^{-1} e, a partir desta, foram obtidas as demais soluções utilizadas nos experimentos, realizando as diluições necessárias.

3.5. Ensaio de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos schott de vidro de 250 mL com 200 mL de solução de BPA (10 mg.L^{-1}). Para cada ensaio, o sólido foi introduzido na solução e os parâmetros de interesse foram estudados (pH, concentração de sólido sorvente, tempo de residência).

Experimentos foram realizados para determinar as melhores condições de sorção associadas ao pH, à concentração de sólido sorvente e ao tempo de residência. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.5.1 Determinação do pH

Para estabelecer o pH ótimo do processo de sorção para a remoção de BPA foram preparadas amostras para realização de ensaios em pH 2, 4, 6, 8 e 10. Foram adicionados 200 mL da solução de BPA (10 mg.L^{-1}) $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ de sorvente e tempo de sorção de 30 min. O pH foi ajustado conforme pré-estabelecido para cada ensaio. Os ensaios foram realizados no Agitador de Wagner. As soluções foram então filtradas e analisadas após a sorção.

3.5.2 Determinação da concentração de sólido sorvente

Para este estudo foram utilizadas diferentes concentrações de sólido sorvente (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 e 15 g.L^{-1}) em 200 mL de solução de BPA (10 mg.L^{-1}) e tempo de sorção de 30 min. O pH ideal de sorção para esta etapa foi ajustado de acordo com os resultados obtidos em relação a esta variável. Após a sorção, as soluções foram filtradas e analisadas.

3.5.3 *Determinação do tempo de residência*

Com o parâmetro ótimo de pH e concentração de sólido sorvente determinados foram realizados testes de tempo de residência para a remoção de bisfenol-A no processo de sorção. Foi utilizada solução de 200 mL de BPA (10 mg.L^{-1}) na realização dos ensaios de sorção. O pH e a concentração ideal de sólido sorvente para esta etapa foram ajustados de acordo com os resultados obtidos em relação a estas variáveis. Os frascos foram agitados nos tempos pré-determinados 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 min. Após a sorção, as soluções foram filtradas e analisadas.

3.5.4 *Isotermas de equilíbrio de sorção*

Para as melhores condições experimentais obtidas foram construídas as isotermas de sorção para o BPA através da realização de ensaios padrões de sorção com variação da concentração de bisfenol-A na solução (5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 60,0; 80,0 e $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$). A concentração de soluto sorvido na fase sorvente foi determinada realizando-se um balanço de massa do sorvato, conforme a Equação 3.1.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} \times V \quad \text{Equação 3.1}$$

onde: q_e é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida (mg.g^{-1}); C_i a concentração de sorvato inicial (mg.L^{-1}); C_e a concentração de equilíbrio ou final do sorvato (mg.L^{-1}); V o volume da solução (L) e M_s a massa de sorvente (g).

Os valores dos parâmetros e dos coeficientes de determinação (R^2) para as isotermas de sorção foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados para regressão linear. Empregou-se o programa de planilha eletrônica da Microsoft® - “Microsoft Office Excel 2010”®. Além disso, a validade dos modelos em reproduzir os dados

experimentais foi pelo teste qui-quadrado (χ^2) e pelo desvio padrão amostral (s). O teste χ^2 é uma ferramenta estatística não-linear necessária para um melhor ajuste de um sistema de adsorção. A equação leva em consideração as diferenças dos quadrados da soma entre os dados experimentais e os dados calculados, com a diferença de quadrados dividido pelo seu valor correspondente (calculado a partir dos modelos) (FOO & HAMEED, 2010). Um pequeno valor de χ^2 indica suas semelhanças enquanto que um número maior representa a variação dos dados experimentais (BOULINGUIEZ *et al.*, 2008). Estes índices (χ^2 e s) são calculados pela Equação 3.2 e pela Equação 3.3, respectivamente.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde: $q_{e,calc}$ é a quantidade de BPA sorvida no equilíbrio calculada pelo modelo e $q_{e,exp}$ é a quantidade de BPA sorvida no equilíbrio determinada experimentalmente.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{e,exp} - Q_{e,calc})^2}{n-1}} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde: $Q_{e,calc}$ é a quantidade de BPA sorvida no equilíbrio calculada pelo modelo, $Q_{e,exp}$ é a quantidade de BPA sorvida no equilíbrio determinada experimentalmente e n é o número de pontos experimentais.

3.5.5 Determinação da concentração de BPA

A concentração de BPA foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta. As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 225 nm (IOAN *et al.*, 2007). A remoção do bisfenol-A foi analisada através da diferença entre a concentração de BPA da solução inicial, e a solução final, já tratada com o sólido sorvente. As equações utilizadas para determinar a concentração de BPA em solução e a

porcentagem de remoção estão representadas pela Equação 3.4 e pela Equação 3.5, respectivamente.

$$C = \frac{A}{a} \quad \text{Equação 3.4}$$

onde: C é concentração de BPA (mg.L^{-1}) na amostra, A é absorbância a 225 nm e a coeficiente linear da curva padrão.

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 3.5}$$

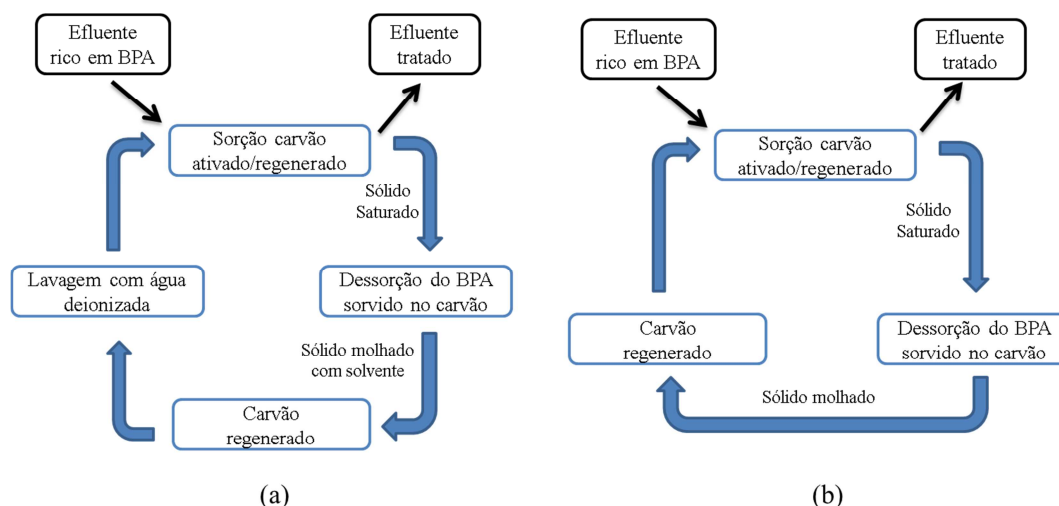
onde: R é a porcentagem de remoção (%), C_i a concentração inicial de BPA (mg.L^{-1}) e C_f a concentração final (mg.L^{-1}).

3.5.6 Ensaio de sorção/regeneração

Inicialmente, foram realizados ensaios em escala laboratorial objetivando avaliar o melhor agente de regeneração para o sorvente utilizado na remoção de bisfenol-A. Nesses ensaios, foi realizada a sorção em condições ideais determinadas em ensaios anteriores, sendo o sólido sorvente saturado (2g) tratado posteriormente com solventes e com ultrassom para dessorção do BPA. Na dessorção por solventes, o carvão saturado foi colocado em contato em 200 mL do agente regenerativo (acetona, diclorometano e n-pentano) e o ensaio de regeneração foi realizado em 30 min. Posteriormente, o sorvente foi submetido à lavagem com água destilada e deionizada (50 mL) para retirar o solvente aderido fisicamente à superfície do sólido. Na sequência, o sólido foi submetido a novo ensaio de sorção a fim de avaliar a eficiência do processo de regeneração. A regeneração com acetona foi realizada em duas concentrações: 50% em água e pura (100%). Já para o n-pentano e o diclorometano a regeneração foi realizada com os solventes puros. Na regeneração do sorvente por ultrassom, o solvente utilizado foi água deionizada (200 mL)

e o ensaio de regeneração foi realizado em tempos diferentes: 30 e 60 min. Após a dessorção o sólido regenerado foi submetido a novo ensaio de sorção. Os diagramas esquemáticos dos processos de regeneração com solventes e por ultrassom estão apresentados na Figura 3.1.

Figura 3.1. Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de sorção/regeneração. (a) Regeneração com solvente e (b) Regeneração por ultrassom.



A eficiência percentual do processo de regeneração foi calculada conforme a Equação 3.6.

$$Eficiência (\%) = \frac{R_R (\%)}{R_N (\%)} \times 100 \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde: R_R é a remoção de BPA obtida utilizando carvão regenerado e R_N é a remoção de BPA obtida com carvão novo.

Após os ensaios preliminares, foi realizado um ensaio variando o tempo de regeneração (10, 20, 30, 40, 50 e 60 min) com o melhor agente regenerativo. Determinado o melhor tempo de regeneração, foram realizados ciclos de sorção e regeneração. Esse processo foi realizado durante seis (6) ciclos consecutivos. Os ensaios foram realizados em triplicata.

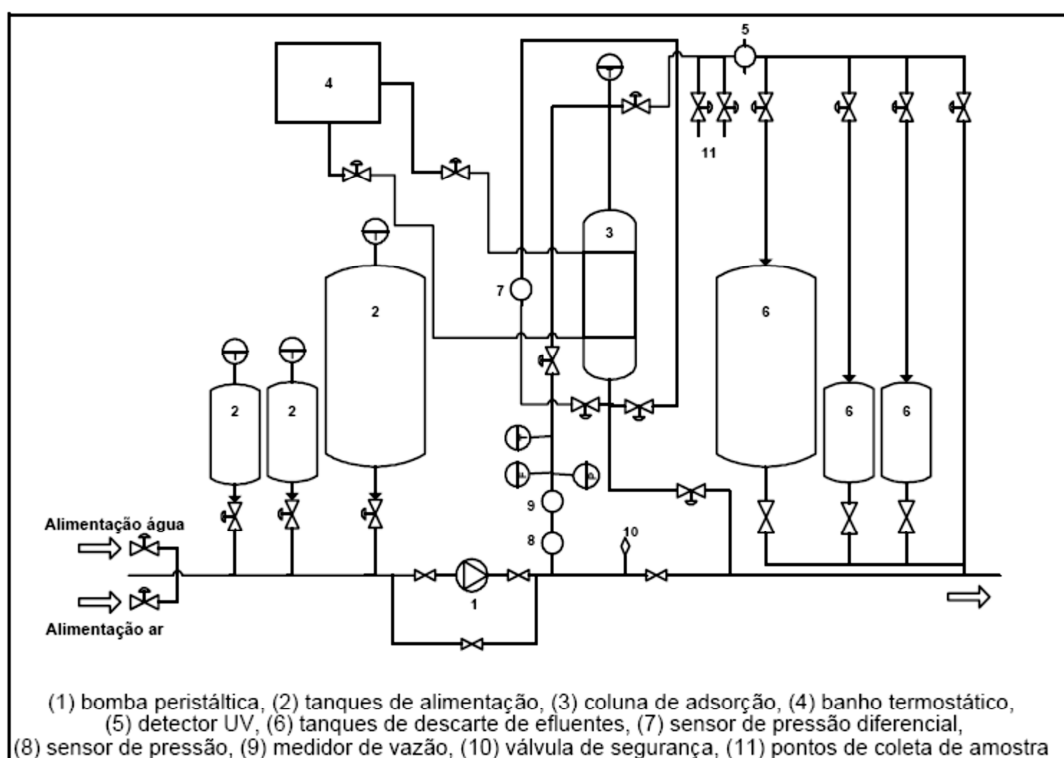
3.6 Morfologia e composição elementar do sorvente

A microestrutura externa e a composição elementar semi-quantitativa do carvão ativado antes e após o processo de sorção e regeneração foram analisadas por MEV-EDS (EDS, do inglês “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*”). As análises foram realizadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando-se o microscópio eletrônico TM 3000 – Tabletop Microscope – HITACHI, acoplado com espectroscopia por energia dispersa.

3.7 Sorção em coluna de leito fixo

A Figura 3.2 apresenta a planta piloto a ser utilizada, a qual permite sorção de soluções aquosas à pressão atmosférica e em temperaturas, em coluna de sorção, entre ambiente e 50°C na coluna de sorção. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C.

Figura 3.2. Fluxograma esquemático da planta de testes de adsorção PTA/TI utilizada neste trabalho.



Para realização dos ensaios na planta piloto foram considerados os dados obtidos nos experimentos em bancada. Os parâmetros (pH, concentração inicial de adsorbato e concentração de sorvente) foram ajustados para cada experimento. A adsorção em leito fixo foi avaliada segundo a influência de três variáveis: efeito da massa de adsorbente utilizada (5g e 10g), vazão de alimentação ($15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e concentração inicial de BPA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

O efluente sintético foi alimentado nos tanques de 20 litros de capacidade (2). Posteriormente, o adsorbato foi bombeado através da coluna de adsorção recheada com diferentes quantidades de carvão ativado. Após passar pela coluna de sorção, amostras do efluente foram coletadas através das duas válvulas (11) que conduzem o fluido para bancada de amostragem. O restante do efluente foi direcionado para o tanque de descarte de efluente (6).

4. Resultados e Discussão

A seguir, são apresentados os resultados obtidos na realização da parte experimental deste trabalho. Inicialmente, são mostrados os resultados dos ensaios de sorção com diferentes sólidos sorventes. Posteriormente, são apresentados os ensaios e as isotermas de sorção utilizando o melhor sorvente encontrado. Também foi avaliada a capacidade de sucessivos ciclos de sorção/regeneração com carvão ativado saturado. Por último, são mostrados os resultados dos ensaios de sorção em coluna de leito fixo via planta piloto de sorção.

4.1. Ensaios de sorção com diferentes adsorventes

Objetivando conhecer o comportamento de diferentes sólidos na remoção de bisfenol-A, foram realizados ensaios de sorção com diferentes sólidos sorventes. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos nestes experimentos para determinar o adsorvente que apresentou melhores índices de remoção de bisfenol-A.

Tabela 4.1. Variação dos índices de remoção, concentração residual da solução e capacidade de adsorção com a aplicação de diferentes sorventes. Condições: tempo de sorção 30 min, concentração de sólido sorvente 5,0 g.L⁻¹, 200 mL de solução com concentração inicial de aproximadamente 10 mg.L⁻¹ de BPA.

Adsorvente	pH	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	Concentração Residual (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
ZMP	4	9,6	8,9	8,1
ZMG		9,6	9,2	4,8
Z-Na		9,8	7,3	25,7
CAG		10,0	4,7	53,5
ZMP	7	9,6	9,5	1,0
ZMG		9,6	9,4	2,1
Z-Na		9,8	7,5	23,7
CAG		10,0	4,4	56,5
ZMP	10	9,6	8,8	8,7
ZMG		9,6	8,8	8,5
Z-Na		9,8	7,5	23,4
CAG		10,0	6,2	37,9

Onde: ZMP = zeólita em pó modificada, ZMG = zeólita granular modificada, Z-Na = Zeólita sódica e CAG = carvão ativado granular.

De acordo com a Tabela 4.1 o adsorvente que mostrou maiores índices de remoção na sorção de BPA comparativamente aos demais foi o carvão ativado, em todo intervalo de pH estudado. Menores concentrações residuais foram encontradas em pH 4 e pH 7. O pH escolhido de trabalho no presente estudo foi 7, devido à maior facilidade operacional e menor uso de insumos. Em pH 7 foi atingido o valor de 56,5% de remoção, o que corresponde a uma concentração de bisfenol-A em solução de 4,4 mg.L⁻¹. Assim, o adsorvente escolhido para os demais testes foi o CAG.

Através dos dados obtidos é possível verificar que as zeólitas ZMP e ZMG não foram eficientes na remoção de BPA no intervalo de pH testado. Os percentuais de remoção encontrados ficaram abaixo de 9%. Já para a Z-Na a melhor remoção foi em pH 4, atingindo o valor de 25,7%.

A literatura reporta que as zeólitas modificadas podem apresentar bons índices de remoção de poluentes. LIN & ZHAN (2012) testaram a zeólita em pó modificada com quitosana na remoção de ácido húmico (HA) em solução aquosa. As condições experimentais utilizadas foram: 25 mL de solução 50 mg.L⁻¹ de HA, pH 7 e tempo de contato de 24 h e a remoção obtida foi de 90,7%.

XIE *et al.* (2013) realizaram ensaios de remoção de fosfato utilizando zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão e modificadas com quitosana. Os autores observaram que para uma concentração inicial de 0,5 mg.L⁻¹ a remoção de fosfato foi superior a 95% utilizando a zeólita modificada com quitosana. Para a zeólita sem modificação a remoção de fosfato não passou de 85%.

WAN NGAH *et al.* (2013) estudaram a adsorção de íons Cu(II) utilizando como sólido sorvente zeólita modificada com quitosana. De acordo com os resultados, para uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ de Cu(II) a capacidade de adsorção encontrada foi de 9,34 mg.g⁻¹.

Os valores obtidos neste trabalho mostram índices inferiores a 9% de remoção de BPA utilizando zeólita modificada com quitosana. Tais resultados mostraram-se inferiores aos índices encontrados com outros adsorbatos estudados por LIN & ZHAN (2012), XIE *et al.* (2013) e WAN NGAH *et al.* (2013), mostrando que a sorção de BPA nessas zeólitas não é favorável.

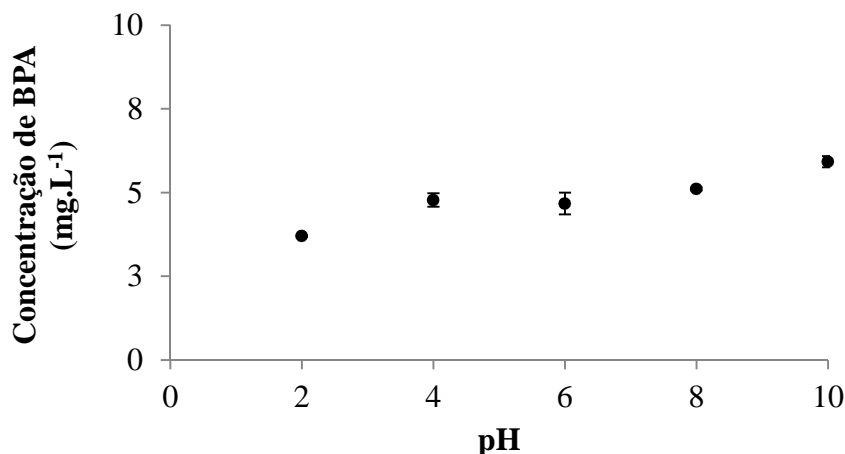
4.2. Determinação das condições experimentais de sorção

Ensaio de sorção foram realizados com o objetivo de determinar as condições experimentais escolhidas para o processo de sorção de BPA em carvão ativado. Para tal, foi avaliada a influência dos parâmetros pH, concentração de sólido sorvente e tempo de residência.

4.2.1. Determinação do pH de sorção

A Figura 4.1 apresenta o efeito do pH na sorção de BPA pelo carvão ativado granular.

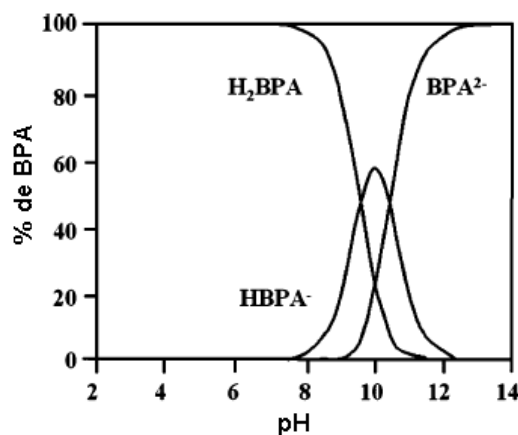
Figura 4.1. Efeito do pH na concentração residual de BPA. Condições: tempo de residência 30 min, concentração de sólido sorvente $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, 200 mL de solução com concentração inicial de aproximadamente 10 mg.L^{-1} de BPA.



Observa-se que os experimentos realizados com a solução ajustada no pH 2 apresentou maior eficiência na sorção de BPA presente na amostra pelo sólido sorvente, com 61,6% de remoção. A concentração residual de bisfenol-A nesta solução foi $3,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Porém, avaliando o gasto de insumos para chegar a um pH baixo e considerando a facilidade operacional optou-se utilizar pH 6 nos experimentos a serem realizados na sequencia, por ser mais próximo ao pH neutro. Em pH 6 foi atingida remoção acima de 50% .

Os dados obtidos mostram que é possível verificar uma diminuição na remoção acima de pH 8. Segundo BAUTISTA-TOLEDO *et al.* (2005), o BPA é encontrado na sua forma molecular para valores de pH inferiores a 8, conforme pode ser observado na Figura 4.2 e, acima desse pH, ocorre a desprotonação para o mono-ânion bisfenolato, o que poderia explicar o comportamento encontrado.

Figura 4.2. Diagrama da Distribuição de Espécies Químicas de BPA. Fonte: Adaptado de BAUTISTA-TOLEDO *et al.* (2005)



Assim, a redução na capacidade de adsorção dos carbonos em valores de pH muito básicos pode ser devido, em parte, às interações eletrostáticas repulsivas estabelecidas entre a superfície de carbono carregada negativamente e o ânion bisfenolato.

Resultados semelhantes foram encontrados por JOSEPH *et al.* (2011). Os autores realizaram ensaios com variação de pH em processo de sorção de BPA presentes em água do mar e água salobra utilizando nanotubos de carbono de parede simples como sorvente. Os resultados indicaram que, quando o pH foi ajustado entre 3,5 e 8,5 a sorção do BPA não foi afetada, porém quando o pH ajustado foi aumentado para onze houve uma diminuição de 22-26% na remoção de BPA.

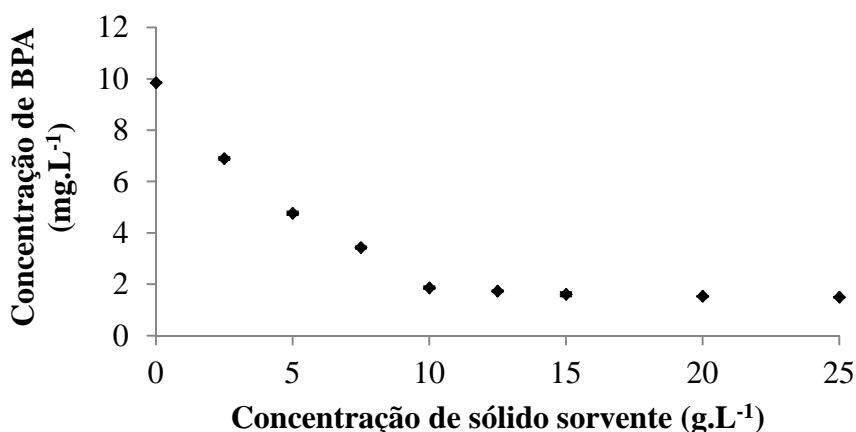
Esta mesma tendência foi observada na sorção de BPA com zeólitas hidrofóbicas por TSAI *et al.* (2006). De acordo com os resultados obtidos nesse estudo, para valores de pH entre 3 e 9 a sorção do BPA foi relativamente constante. Entretanto, para valores de pH próximos a 11 a sorção diminuiu.

Da mesma forma, SUI *et al.* (2011) também verificaram a tendência da diminuição da sorção de BPA em pHs superiores a 9 em seus estudos utilizando como sorvente carvão mesoporoso (CMK-3), preparado a partir de sílica hexagonal mesoporosa (SBA-15).

4.2.2 Determinação da concentração de sólido sorvente

A influência da quantidade de carvão ativado na remoção de BPA em solução aquosa via sorção foi determinada em pH igual a 6 e tempo de residência de 30 min, variando a massa de carvão ativado. A Figura 4.3 mostra o efeito da concentração de sorvente na concentração final de BPA em solução.

Figura 4.3. Efeito da variação da concentração de sorvente na remoção de BPA. Condições: pH 6,0, tempo de sorção 30 min, concentração inicial de aproximadamente 10 mg.L⁻¹ de BPA.



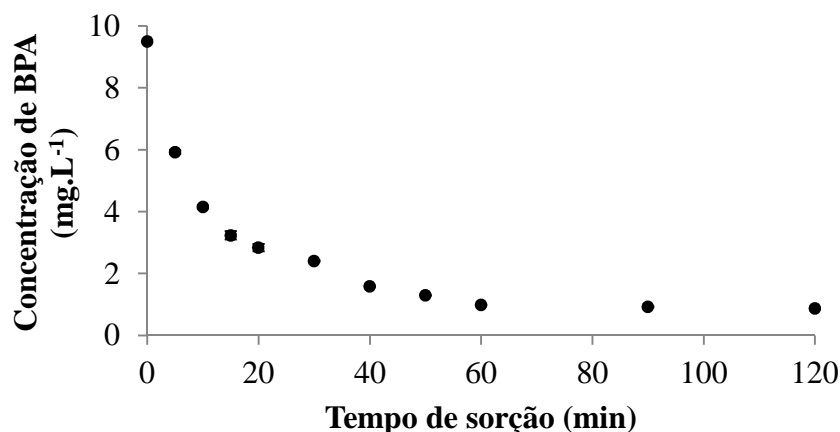
A Figura 4.3 mostra que, com o aumento da concentração de sorvente no sistema, a concentração residual de BPA diminui gradativamente. A maior remoção é atingida com 20 g.L⁻¹ de sólido sorvente. Nessa concentração a remoção alcança um valor máximo de 84,7% o que corresponde a uma concentração residual de 1,5 mg.L⁻¹. No entanto, do ponto de vista econômico do processo, com concentração de sólido sorvente próximo a 10 g.L⁻¹, são alcançados 81,0% de remoção de BPA, remoção muito próxima a remoção máxima (84,7%) obtida em 20 g.L⁻¹ de sólido sorvente. Assim, optou-se por trabalhar com a concentração de 10 g.L⁻¹ de sólido sorvente. Os resultados obtidos podem ser explicados por avaliação do comportamento da área total de sorção. Segundo Zanella (2012), o aumento da quantidade de sólido sorvente no sistema possibilita o aumento da área de sorção. Desta forma, o teor de BPA na solução clarificada é reduzido. Neste estudo, quando a concentração de BPA na solução atinge valores abaixo de 1,5 mg.L⁻¹, mesmo continuando a aumentar a quantidade de sorvente, este não exerce mais uma grande influência sobre a remoção. Esse comportamento é

observado em sistemas batelada devido ao estabelecimento do equilíbrio entre o sorvato retido no sorvente e o soluto em solução (OZER *et al.*, 2004).

4.2.3 Determinação do tempo de sorção

Para este estudo foram utilizados os parâmetros pH 6,0 e 10 g.L⁻¹ de sólido sorvente. A Figura 4.4 apresenta o efeito do tempo de sorção na remoção de BPA.

Figura 4.4. Efeito do tempo de sorção na remoção de BPA. Condições: pH 6,0, concentração de sólido sorvente 10,0 g.L⁻¹, 200 mL de solução com concentração inicial de aproximadamente 10 mg.L⁻¹



de BPA.

Pode ser observado na Figura 4.4 que a cinética de remoção de BPA é mais rápida até aproximadamente 40 min e, após esse tempo, a remoção de bisfenol-A cresce lentamente. Isto pode ser explicado por uma análise dos sítios ativos presentes na superfície do carvão (ZANELLA, 2012). Inicialmente têm-se todos os sítios ativos livres na superfície do carvão resultando em uma rápida sorção. Ao serem ocupados pelo sorvato, estes sítios livres tendem a diminuir, levando ao ponto de saturação do carvão. A saturação estabelece o equilíbrio entre a sorção e a dessorção do BPA no sorvente. É possível identificar também, pela Figura 4.4, que o equilíbrio foi atingido em 120 min de sorção onde a remoção atingida foi de 90,8%. Os resultados mostram que o tempo de residência neste caso, mesmo que o equilíbrio tenha sido atingido em 120 min, pode ser considerado 60 min. Isso pois, a partir deste tempo, a eficiência na remoção foi praticamente constante (89,6; 90,3 e 90,8% para os tempos de 60, 90 e 120 min,

respectivamente). Sendo assim, o tempo ótimo para sorção de BPA foi estabelecido em 60 min.

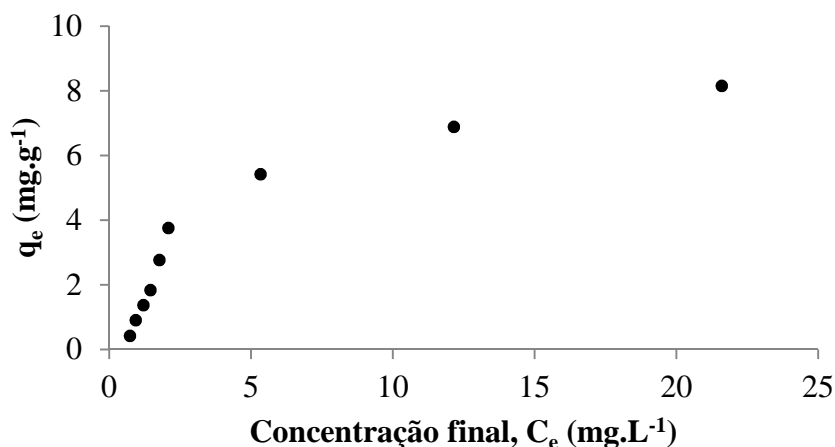
SUI *et al.* (2011), ao estudar um processo de sorção de BPA em carvão ativado em pó, observaram que o equilíbrio no processo de sorção foi atingido em 480 min para uma concentração inicial de BPA de 25 mg.L⁻¹ e pH 6,8. Os mesmos autores avaliaram a remoção de bisfenol-A utilizando um carvão mesoporoso. Os resultados mostraram que o equilíbrio de sorção foi atingido em 60 min para as mesmas condições mencionadas anteriormente.

LIU *et al.* (2009) observaram que o equilíbrio no processo de sorção de BPA em carvão ativado comercial (com tamanho de partículas entre 0,4 e 0,8 mm) foi atingido em 50 min o que, comparado ao presente estudo, este valor é muito coerente.

4.2.4 Determinação das isotermas de sorção

A isoterma de sorção representa a relação de equilíbrio existente entre o soluto na solução e o sorvato retido no sorvente, a uma determinada temperatura. Na Figura 4.5 está representada a curva q_e versus C_e com os dados experimentais para a sorção de bisfenol-A em solução aquosa por meio de carvão ativado granular utilizado no processo como sorvente.

Figura 4.5. Isoterma de sorção de BPA em carvão ativado. Condições: pH 6,0, tempo de sorção 120 min, concentração de sólido sorvente 10 g.L⁻¹.



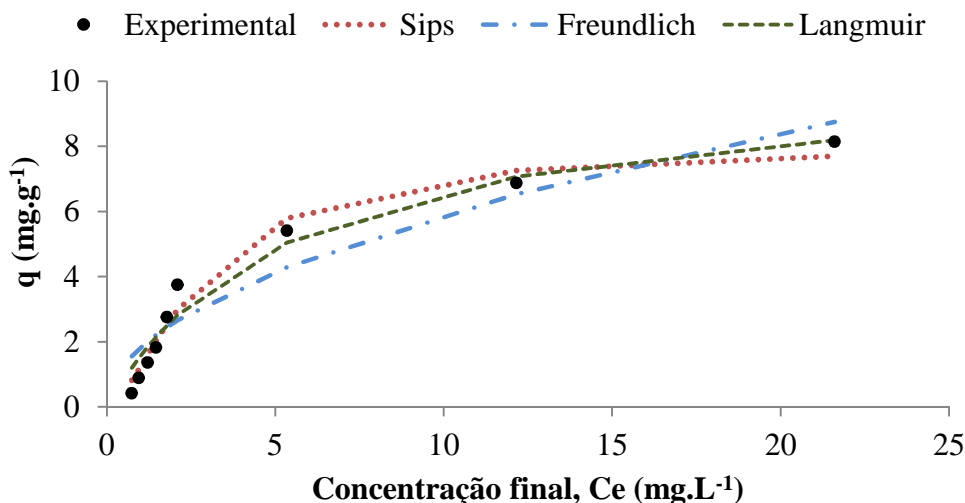
De acordo com a Figura 4.5 é possível verificar que a isoterma apresenta forma côncava em relação ao eixo C_e , ou seja, favorável a sorção (GILES *et al.*, 1960). Nessa geometria, segundo GILES *et al.* (1960), a inclinação não aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução, indicando alta afinidade do sorvente pelo soluto. Neste caso, geralmente as moléculas são sorvidas na superfície e, às vezes, apresentam atração intermolecular particularmente forte.

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

A Figura 4.6 mostra a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips bem como os dados experimentais do equilíbrio de sorção do BPA.

Para prever se a sorção do BPA em solução aquosa foi favorável ou não, levou-se em consideração a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo.

Figura 4.6. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de sorção de BPA em carvão ativado. Condições: pH 6,0, tempo de sorção 120 min, concentração de sólido sorvente 10 g.L⁻¹.



É possível verificar que os três modelos apresentados graficamente na Figura 4.6, se ajustaram aos dados experimentais de forma satisfatória. Entretanto, é necessário analisar os parâmetros e os dados estatísticos obtidos para cada isoterma (Langmuir, Freundlich e Sips) a fim de concluir qual o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips e os valores da análise estatística para a sorção do bisfenol-A em solução aquosa são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips e análise estatística para a sorção de BPA em carvão ativado.

Freundlich		Langmuir		Sips	
k_f	1,82	$q_{máx}$	10,30	q_m	8,03
n	1,96	K_L	0,18	b	0,34
				γ	1,58
R^2	0,91	R^2	0,96	R^2	0,98
s	0,84	s	0,55	s	0,43
Erro (χ^2)	0,18	Erro (χ^2)	0,08	Erro (χ^2)	0,05

De acordo com o modelo de Freundlich, o equilíbrio nunca é atingido, uma vez que modelo é baseado em equações empíricas, onde não há limites para a capacidade de sorção com o aumento da concentração de sorbato na solução. Neste caso, devido ao fato dos experimentos não terem atingido o equilíbrio, este modelo pode explicar a sorção no sistema estudado. De acordo com GILES *et al.* (1960), a análise do termo $1/n$ da equação de Freundlich indica que: quando $n > 1$, a curva q_e versus C_e apresentará forma côncava em relação ao eixo das abscissas, sendo assim, a isoterma é satisfatória à sorção; quando $n = 1$, q_e apresentará forma linear com a variação de C_e , este caso não foi observado experimentalmente nas condições aplicadas neste estudo; quando $n < 1$ a isoterma apresentará forma convexa em relação ao eixo das abscissas e é caracterizada como desfavorável.

TREYBAL (1981) demonstrou, através de cálculos matemáticos, que, quando n (constante empírica de Freundlich) está entre 1 e 10, a sorção será favorável. Portanto, o parâmetro n de Freundlich está relacionado com a intensidade da interação do sorbato com o sorvente. Como o valor de n obtido neste trabalho é igual a 1,96, o processo é favorável.

SUI *et al.* (2011) utilizaram a isoterma de Freundlich para avaliar o processo de sorção de bisfenol-A em solução aquosa, empregando como sorvente carvão mesoporoso. Eles encontraram o valor de 0,45 para termo $1/n$ para a temperatura de 25°C, e o valor de 55,1 para o parâmetro K_f . Sendo assim o processo foi considerado favorável. Este mesmo

estudo foi realizado por TSAI *et al.* (2006) porém utilizando zeólita hidrofóbica como sorvente. Os autores encontraram os valores de 0,22 e 67,2 para o termo $1/n$ e para o parâmetro K_f , respectivamente.

Considerando os valores obtidos de R^2 , desvio padrão (s) e erro experimental (χ^2) (vide Tabela 4.2) verifica-se que o modelo de Freundlich não se ajustou a nenhum dos parâmetros (R^2 , s e χ^2) quando comparados às demais isotermas (Langmuir e Sips). Para o modelo de Freundlich, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi 0,91, desvio padrão de 0,84 e erro de 0,18.

Analisando os dados para as isotermas de Langmuir e Sips é possível verificar que os valores de R^2 para esses modelos são muito próximos, assim é necessário levar em consideração os valores do desvio e do erro. Os resultados obtidos indicam que o melhor ajuste aos dados experimentais é dado pelo modelo de Sips, pois esse apresentou maior coeficiente de determinação (0,98), menor desvio em relação os dados experimentais (0,43) e menor χ^2 (0,05) quando comparado ao modelo de Langmuir. Tal resultado indica que em baixas concentrações de BPA, os dados experimentais seguem a isoterma de Freundlich, enquanto que, para concentrações elevadas de BPA, a capacidade de adsorção ocorre em monocamada, o que caracteriza a isoterma de Langmuir. Os dados estatísticos obtidos pelo modelo de Langmuir, conforme a Tabela 4.2, foram 0,96, 0,55 e 0,08 para R^2 , s e χ^2 respectivamente. Analisando o valor de K_L (constante de energia de sorção ou afinidade) do modelo de Langmuir é possível verificar que há uma grande afinidade entre o carvão ativado e o BPA, pois quando $K_L.C_i > 1$ o processo é favorável e com boa afinidade. O valor de γ do modelo de Sips pode ser usado como um indicador da heterogeneidade de superfície. Esse parâmetro (γ) diminui com o aumento dessa heterogeneidade (LIU *et al.* 2010). O valor de γ maior que um sugere que sua superfície tornou-se mais homogênea, o que pode ser confirmado pelo melhor ajuste do modelo de Langmuir do que o de Freundlich.

4.3. Ensaios de sorção/regeneração

Para investigar a capacidade de reutilização do carvão ativado após regeneração, consecutivos experimentos de sorção/regeneração (ciclos S/R) foram realizados utilizando o carvão ativado saturado com BPA. Visando a escolha do tipo de processo de regeneração, foram avaliadas diferentes formas de realizar a mesma. Para isso, foram estudados tipos diferentes de solventes para a dessorção e a técnica de ultrassom.

4.3.1 Ensaios de regeneração utilizando diferentes agentes regenerativos

Inicialmente, foram realizados ensaios de regeneração com diferentes agentes regenerativos a fim de avaliar a técnica que apresenta melhor dessorção do BPA saturado no carvão para posteriormente utilizá-la em ensaios consecutivos de sorção/regeneração. Para isso, foi realizado um ciclo de S/R com diferentes técnicas. A dessorção do carvão foi avaliada utilizando diferentes solventes (acetona, diclorometano e n-pentano) e a técnica de ultrassom que promove a degradação do BPA.

A Tabela 4.3 apresenta a eficiência de remoção antes e após a regeneração e a eficiência na regeneração do carvão ativado saturado com BPA. Considerou-se 100% de eficiência regenerativa a capacidade de sorção antes da regeneração do carvão ativado, ou seja, no ensaio de sorção com sólido virgem. Assim, os demais valores foram calculados com base na remoção inicial.

Tabela 4.3. Percentual de eficiência na remoção de BPA e na regeneração de carvão ativado, saturado com o adsorbato e dessorvido por solventes e por ultrassom.

Agentes de regeneração	% Remoção de BPA		% Eficiência da regeneração	
	Antes da Regeneração	Após Regeneração	Antes da Regeneração	Após Regeneração
Acetona 50%	89,3	84,5	100,0	94,6
Acetona 100%	86,7	91,6	100,0	105,6
n-pentano	87,9	85,9	100,0	97,7
Diclorometano	88,8	87,3	100,0	98,5
Ultrassom 30 min	86,2	91,8	100,0	106,4
Ultrassom 60 min	87,6	91,6	100,0	104,6

De acordo com a Tabela 4.3 é possível verificar que eficiência da regeneração foi superior a 90% na utilização de todos os reagentes regenerativos escolhidos para análise no presente estudo. Nota-se que para o solvente acetona 100% e para ambas as técnicas de ultrassom a remoção percentual de BPA foi mais efetiva quando comparada à sorção feita com carvão não regenerado, ou seja, há um aumento na sorção.

O aumento na adsorção de BPA após a regeneração, no caso da regeneração com solventes, poderia ser atribuído a remoção de alguma impureza presente no carvão novo pelo solvente.. No caso do ultrassom, esta técnica, além de degradar o composto orgânico sorvido no carvão, aumenta os poros do sorvente, o que pode explicar a maior adsorção do BPA no carvão regenerado comparado ao carvão novo.

É possível verificar, também, que o maior tempo de contato com o banho de ultrassom não melhora a remoção de BPA após a regeneração do adsorbente. Assim, os agentes de regeneração que apresentaram melhor eficiência de regeneração foram a acetona e o ultrassom, com tempo de contato de 30 min. Foram realizadas leituras das soluções após a degradação do BPA por ultrassom e foi possível verificar que a concentração residual de BPA presente nessas soluções foi muito baixa (aproximadamente $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$), comprovando que houve a degradação do composto. Assim, por ser uma técnica que não gera resíduo, já que o BPA saturado no carvão é

degradado por essa técnica, optou-se utilizar o ultrassom para os testes de regeneração em ciclos.

A literatura reporta estudos de regeneração do sorvente. COONEY *et al.* (1983) estudaram a eficiência da regeneração, utilizando a acetona como agente regenerativo, de carvão ativado saturado com fenol. Os autores encontraram uma eficiência de regeneração do carvão ativado saturado de 85,7%.

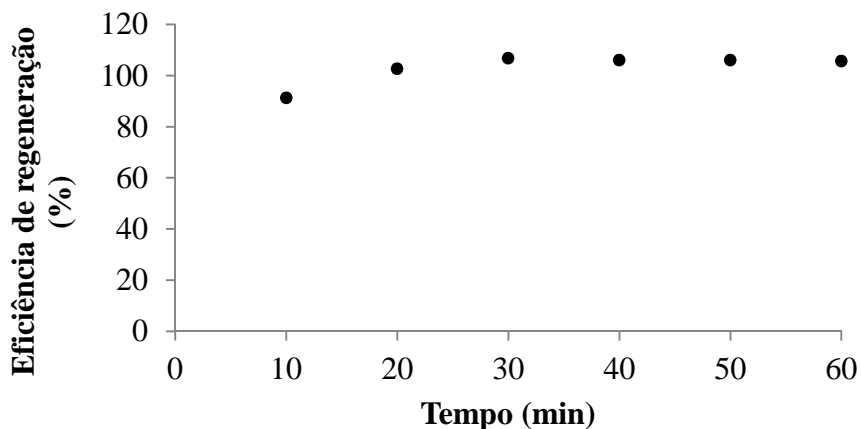
Diclorometano e n-pentano foram testados por GUO *et al.* (2011) na regeneração de carvão ativado saturado com fenol. A eficiência de regeneração encontrada foi de 90 e 75% para os solventes diclorometano e n-pentano respectivamente. Porém, é necessário levar em consideração a disposição final do reagente diclorometano, uma vez que a sua degradação térmica gera produtos tóxicos e corrosivos.

LIM & OKADA (2005) testaram a regeneração de carvão ativado saturado com tricloroetileno usando ultrassom (20 kHz, 20 W) como agente de regeneração. Os autores obtiveram resultados na eficiência de dessorção de tricloroetileno de 50 e 64% com tempo de contato de 30 e 60 min, respectivamente. Esses resultados são inferiores aos encontrados nesse estudo (eficiência de dessorção de BPA de 106,4 e 104,6% para tempo de contato de 30 e 60 min respectivamente) mostrando que a técnica é mais efetiva para a dessorção de BPA.

4.3.2 Determinação do tempo de regeneração

O resultado do estudo relacionado ao efeito do tempo sobre a dessorção de BPA sorvido no carvão ativado foi realizado utilizando como agente de dessorção a técnica de ultrassom. O carvão ativado carregado com BPA foi adicionado à água deionizada e colocado no equipamento de ultrassom, em diferentes tempos de regeneração. O efeito da variação do tempo de dessorção em relação a eficiência de regeneração está representado na Figura 4.7.

Figura 4.7. Efeito da variação do tempo de dessorção em relação a eficiência de regeneração. Condição para dessorção: 200 mL de água deionizada; concentração de sólido sorvente de 10 g.L⁻¹. Condições para sorção: pH: 6,0; t: 60 min; concentração de sólido sorvente de 10 g.L⁻¹; 200 mL de solução de aproximadamente 10 mg.L⁻¹ de BPA.



Na Figura 4.7 é possível observar que, com o aumento do tempo de regeneração, a eficiência de regeneração aumentou até um determinado período, ocorrendo, após, uma estabilização do processo. Identifica-se que a dessorção promoveu uma remoção mais acentuada até um tempo de 20 minutos. Quando o processo atinge 30 min, não há mais mudança aparente. Em 30 min a eficiência de regeneração apresentou os melhores resultados (106,8%) e este foi o tempo escolhido para os ciclos de sorção/regeneração.

REGE *et al.* (1998) estudaram o tempo de dessorção de fenol presente em carvão ativado utilizando ultrassom (40 kHz e 120 W). Os autores também evidenciaram que a regeneração é mais efetiva no início do processo (até 20 min) e após há uma estabilização na dessorção em aproximadamente 25 min de regeneração. Porém, os resultados reportados pelos autores, mostraram que a regeneração voltou a aumentar quando a regeneração atingiu o tempo de 50 min. Os autores atribuíram essa variação a uma mudança de regime de poro-difusão para regime de superfície de reação controlada no fim do processo de dessorção, devido ao esgotamento da concentração de sorbato de superfície.

O tempo de regeneração de carvão ativado saturado com p-clorofenol utilizando a técnica de ultrassom foi estudado por HAMDAOUI *et al.* (2003). Para uma frequência de

21 kHz e potências de 21,5; 31,1 e 38,3 W os resultados mostraram que a dessorção aumentou significativamente até um determinado tempo (aproximadamente 90 min). Após este período, a dessorção aumentou lentamente até atingir o equilíbrio (aproximadamente em 300 min). Para uma potência de 15,2 W foi identificado que a dessorção aumentou até 400 min, não alcançando o equilíbrio.

O tempo de regeneração do carvão ativado utilizado com sorvente na remoção de fenol utilizando a técnica de ultrassom (48 kHz e 133 W) com água deionizada ou com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ como regenerantes foi estudado por JUANG *et al.* (2006). Os resultados mostraram que, para partículas com tamanho de 2,5 mm, quando se utilizou ultrassom e também NaOH 0,1 mol.L⁻¹ como agente regenerante, a dessorção aumentou de forma significativa até aproximadamente 150 min. Após esse tempo, a dessorção aumentou lentamente e o sistema não estabilizou até o tempo de 360 min. De forma contrária, quando se utilizou o ultrassom e água deionizada como regenerantes o sistema entrou em equilíbrio rapidamente (120 min) porém, a dessorção foi mais efetiva nos primeiros 60 min. Apesar de ter entrado em equilíbrio mais rapidamente, a técnica de ultrassom e água deionizada foi menos efetiva (0,1 mol.kg⁻¹ de fenol dessorvido) que a técnica ultrassom e também NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (0,6 mol.kg⁻¹ de fenol dessorvido) na regeneração de carvão ativado saturado com fenol.

A regeneração de carvão ativado granular (CAG) saturado com tricloroetileno (TCE) foi estudada por LIM & OKADA (2005). Estes autores analisaram a dessorção do TCE com o tempo e verificaram que a eficiência de dessorção foi muito maior na primeira hora atingindo um valor de 50%. Em duas horas de experimento, a eficiência aumentou para aproximadamente 55%. Segundo os autores, esse pequeno aumento da eficiência de dessorção na segunda hora pode ser causado pelo equilíbrio entre a dessorção TCE do carvão ativado e a reabsorção do TCE pelo carvão. Para tentar eliminar as possíveis causas para o limite de dessorção, a água utilizada no processo foi substituída a cada 1h de regeneração. Entretanto, inesperadamente, a dessorção não foi mais efetiva. Os autores acreditam que durante a reposição de água, algumas partículas de carvão fraturado foram perdidas o que contribui para que a percentagem de dessorção do TCE

quando a água não foi substituída tenha sido maior do que quando houve a substituição da água (aproximadamente 58% e 50% respectivamente) no mesmo tempo de reação de 2 h.

SCHUELLER & YANG (2001) avaliaram o tempo de dessorção de fenol presente em carvão ativado utilizando a técnica de ultrassom (1000 kHz e 60 W). Os resultados mostram que a dessorção aumenta de forma eficiente até 30 min de reação. Após 1 hora, o sistema entra em equilíbrio. Os autores também testaram a regeneração do sorvente utilizando em uma solução desgaseificada (ou seja, sem cavitação). Quando essa mistura (ultrassom e também água desgaseificada) foi utilizada, houve um aumento brusco na taxa de dessorção. Segundo os autores, para explicar esse aumento na taxa de dessorção a partir do processo de mistura, deve-se levar em conta o fato do ultrassom poder induzir vórtices nos poros do carvão. O aumento da energia cinética das moléculas fornecidas pelos vórtices pode aumentar ainda mais a superfície de difusão superficial, uma vez que existem mais colisões entre as moléculas. Isto pode fazer com que haja um aumento da temperatura perto da superfície e esse aumento, conseqüentemente, irá aumentar a taxa de dessorção.

4.3.3 Ciclos de sorção/regeneração (S/R)

Para investigar a capacidade de reutilização do carvão ativado saturado após regeneração, consecutivos experimentos de sorção/regeneração (ciclos S/R) foram realizados utilizando carvão ativado. Como agente de regeneração foi utilizada a técnica de ultrassom, com base nos resultados apresentados nos ensaios preliminares realizados com diferentes agentes regenerativos.

A Tabela 4.4 mostra o percentual de remoção de BPA e a eficiência de regeneração em cada ciclo de S/R.

Tabela 4.4. Percentual de eficiência na remoção de BPA e na regeneração de carvão ativado, saturado com o adsorbato e desorvido por ultrassom e a massa de BPA removida em cada ciclo.

Ciclos de regeneração	Remoção de BPA (%)	Eficiência de regeneração (%)	Massa de BPA removida (mg)
0	89,8	100,0	1,8
1	92,6	103,0	1,8
2	79,5	88,5	1,7
3	71,9	80,0	1,5
4	70,7	78,6	1,4
5	64,5	71,8	1,3
6	60,9	67,8	1,2

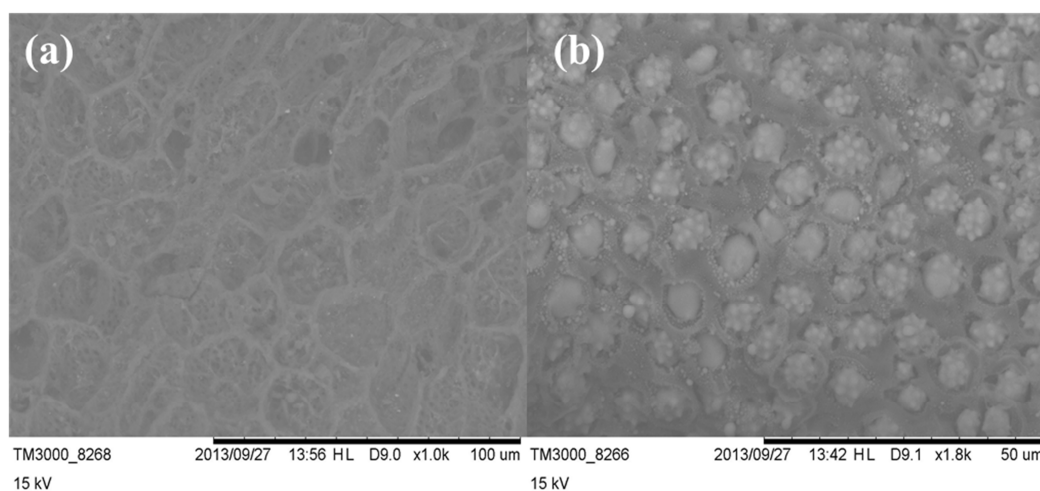
De acordo com a Tabela 4.4 a remoção percentual de BPA foi mais efetiva no ciclo 1 quando comparada à sorção feita com carvão não regenerado, ou seja, há um aumento na eficiência regenerativa. Porém, a partir do ciclo 2 a capacidade de remoção do sorvente diminui gradualmente a cada ciclo regenerativo, e pode ser determinada quantitativamente analisando a massa de BPA removida, que diminui também gradualmente. Essa diminuição na eficiência de regeneração pode ser explicada pelas seguintes razões: (1) remoção incompleta do BPA na fase sólida; (2) reações na superfície do sorvente, principalmente oxidações que reduzem significativamente a população de mesoporos (SALAME & BANDOSZ, 1999); (3) desorção de substâncias da natureza ou estrutura do carvão (GUO *et al.*, 2011). Entretanto, vale ressaltar que em todos os ciclos S/R a remoção foi maior que 60%. No sexto ciclo, por exemplo, ainda é possível remover aproximadamente 60,9% do BPA presente na solução indicando que a técnica de ultrassom ainda apresenta uma eficiência de regeneração de 67,8%. Os resultados dos testes de sorção/regeneração mostram que a técnica de ultrassom utilizada na regeneração do sorvente saturado com BPA é um método tecnicamente e economicamente viável uma vez que o sorvente foi regenerado de forma efetiva e após, 6 ciclos de regeneração, a remoção do BPA presente em solução ainda é eficiente.

4.4. Morfologia e composição elementar do sorvente antes e após os ciclos S/R

Foram realizadas micrografias eletrônicas de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersa (EDS), na tentativa de observar alterações na superfície do sorvente virgem antes e após o ciclo S/R, bem como mudanças na composição elementar superficial.

As fotomicrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado comercial estão apresentadas na Figura 4.8.

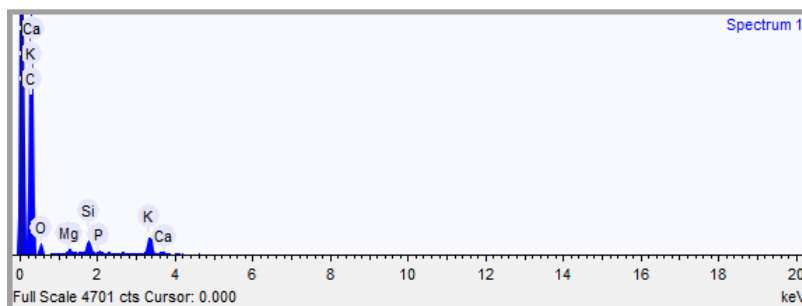
Figura 4.8. Fotomicrografias das amostras carvão ativado virgem granulometria entre 1,4 e 2 mm: (a) ampliação de 1000x e (b) ampliação de 1800x.



É possível observar nas imagens apresentadas na Figura 4.8 (a e b) superfícies bastante irregulares, heterogêneas e desordenadas, com elevada porosidade, o que é característico do carvão ativado.

Na espectroscopia de energia dispersa (EDS) tem-se a composição elementar próxima à superfície para as amostras de sorventes já apresentadas na Figura 4.8 através do MEV. Na Figura 4.9 encontra-se o espectrograma obtido para a amostra da Figura 4.8a.

Figura 4.9. Espectrograma EDS para o carvão ativado

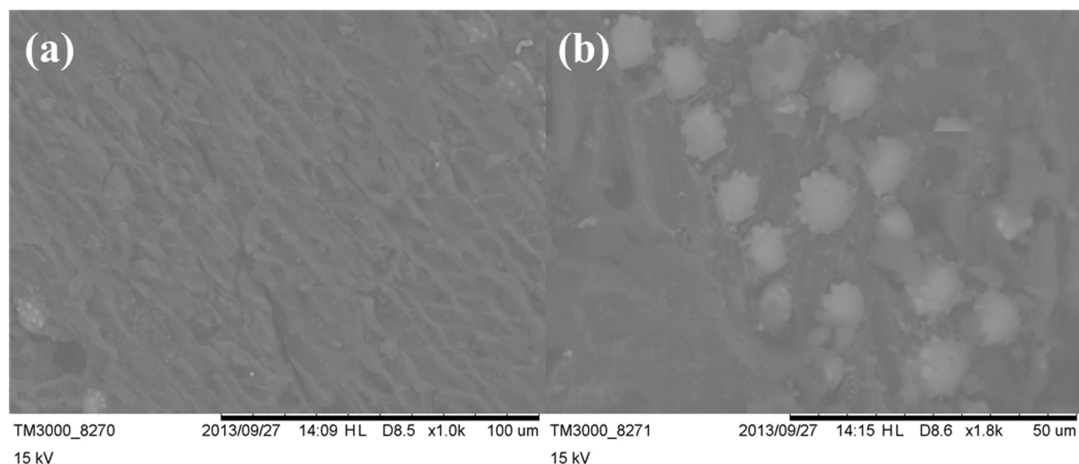


É possível verificar na Figura 4.9 que os principais elementos presentes na superfície do carvão ativado são carbono (73,5% em massa), oxigênio (17,0% em massa), potássio (5,7% em massa) e silício (2,1% em massa). Os demais elementos presentes no carvão aparecem em quantidades menores que 1% em massa.

Foi realizada também uma análise pontual na amostra de carvão ativado para verificar a composição elementar de determinados corpos globulares e pontiagudos presentes na Figura 4.8b. A análise mostrou que os corpos globulares e pontiagudos são compostos principalmente por oxigênio (44,5%) e silício (22,1%). Esses mesmos corpos pontiagudos foram encontrados no carvão utilizado por ZANELLA (2012). O autor verificou a presença desses pontos tanto no carvão ativado comercial quanto no carvão ativado modificado com CaCl_2 utilizado na sorção de nitrato.

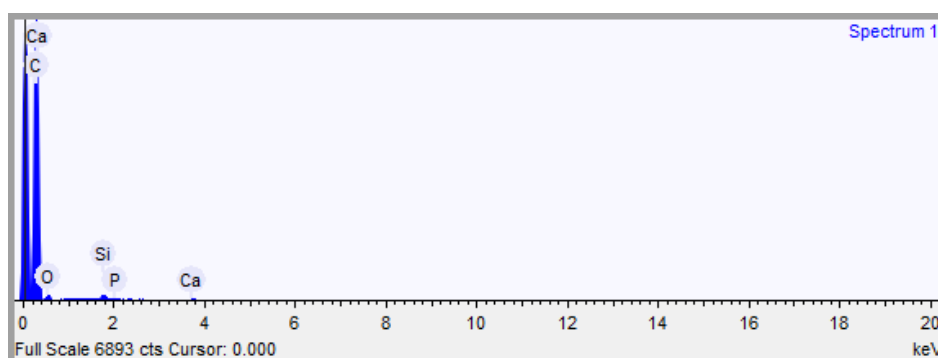
Na Figura 4.10 estão apresentadas a fotomicrografias do carvão ativado saturado com BPA.

Figura 4.10. Fotomicrografias das amostras carvão ativado saturado com BPA: (a) ampliação de 1000x e (b) ampliação de 1800x.



É possível observar nas imagens apresentadas na Figura 4.10 (a e b) a superfície do carvão saturado está bastante irregular, heterogênea e desordenada, porém, aparentemente, houve uma diminuição no tamanho dos poros quando comparados ao carvão virgem (vide Figura 4.8). Pode-se observar novamente a presença de corpos pontiagudos presentes no carvão saturado (vide Figura 4.10b). Para uma melhor análise, novamente foi realizada uma espectroscopia de energia dispersa (EDS) para a fotomicrografia do carvão ativado saturado com BPA. O resultado desta análise pode ser verificado no espectrograma apresentado na Figura 4.11.

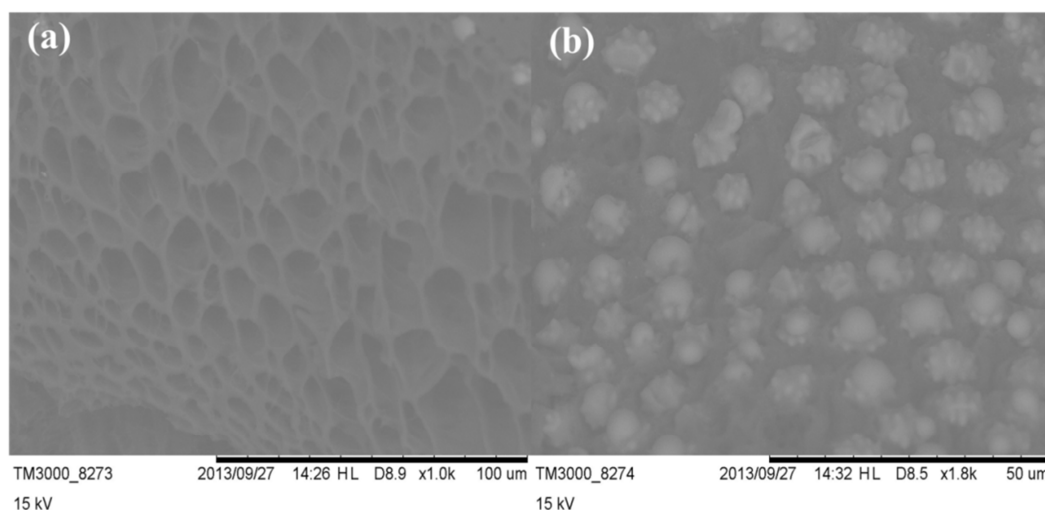
Figura 4.11. Espectrograma EDS para o carvão ativado saturado com BPA. Condição: Ampliação de 1000x.



É possível verificar na Figura 4.11 que houve um aumento significativo na quantidade de carbono (90,4% em massa) no carvão após a sorção de BPA. Conseqüentemente, houve uma diminuição nos demais elementos (oxigênio, magnésio, silício, fósforo, magnésio e potássio). Esse aumento na quantidade de carbono já era esperado uma vez que o BPA sorvido é uma molécula orgânica com grande quantidade de carbonos (fórmula molecular $C_{15}H_{16}O_2$).

Foram também realizadas microfotografias eletrônicas de varredura no carvão após a regeneração por ultrassom. As fotomicrografias podem ser analisadas na Figura 4.12.

Figura 4.12. Fotomicrografia para a amostra de carvão ativado regenerado com ultrassom: (a) ampliação de 1000x e (b) ampliação de 1800x.



De forma semelhante às outras fotomicrografias apresentadas anteriormente (Figura 4.8 e Figura 4.10) é possível observar, na Figura 4.12a, que o carvão regenerado continua apresentando forma heterogênea e irregular. Porém, nota-se, que após a regeneração, houve um aumento no tamanho dos poros. Poros grandes também foram verificados no carvão antes da saturação com BPA (vide Figura 4.8). A análise elementar realizada na Figura 4.12a, mostrou que o carvão regenerado apresenta principalmente carbono, oxigênio e silício na sua composição. Já na Figura 4.12b é possível observar novamente a presença de corpos globulares e pontiagudos. Entretanto, nota-se que esses corpos aparentemente colapsaram o que pode ter ocorrido devido a técnica de ultrassom que promove, através da cavitação, choques entre as moléculas.

4.5. Sorção em coluna de leito fixo

O desempenho da coluna de adsorção é descrita por meio das curvas de ruptura. As curvas foram avaliadas segundo a influência da massa de adsorvente utilizada, da vazão de alimentação e da concentração inicial de adsorbato.

Segundo McCABE *et al.* (1993) o tempo de saturação t_s ocorre quando a concentração C corresponde a 95% da concentração inicial (ou seja $C/C_0 = 0,95$), sendo que neste tempo o leito está saturado. Porém, neste estudo, devido à grande capacidade de adsorção do adsorvente, as curvas de rupturas foram obtidas até que a concentração de adsorbato na saída da coluna entrasse em equilíbrio. Para obtenção do tempo de saturação total, ou seja, quando $C/C_0 = 0,95$, seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção o que inviabilizaria o experimento.

4.5.1 Efeito da massa de adsorvente

Neste experimento foi avaliada a influência da massa de adsorvente aplicada, mantendo-se constante a vazão de alimentação e a concentração inicial de BPA. A Figura 4.13 e a Tabela 4.5 apresentam a curva de ruptura e os dados obtidos através da curva, respectivamente.

Figura 4.13. Efeito da massa de adsorvente na curva de ruptura. Condições: 50 mg.L⁻¹ de solução inicial de BPA; vazão de 20 mL.min⁻¹.

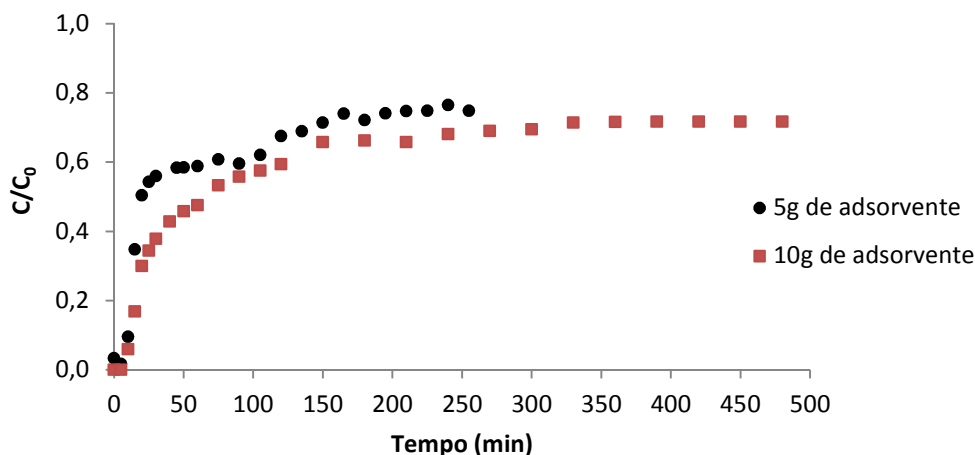


Tabela 4.5. Dados obtidos através da curva de ruptura

C ₀ (mg.L ⁻¹)	Massa de adsorvente (g)	Q (mL.min ⁻¹)	t _R (min)	t _S (min)	V _{ET} (L)	m (g)
50	5	20	5	210	4,2	0,20
	10		10	330	6,6	0,33

C₀: concentração inicial; Q: vazão de alimentação; t_R: tempo de ruptura (quando C = 5% de C₀); t_S: tempo de saturação do leito; V_{ET}: volume de efluente tratado; m: massa de BPA que passou pela coluna até a saturação.

Através da Figura 4.13, verifica-se que com o menor valor de massa aplicado (menor altura de leito) houve menor tempo para saturação do adsorvente. Isto se deve ao fato de uma menor altura do leito (ou menor quantidade de massa) apresentar menos partículas adsorventes na coluna; com isso a coluna satura antes, comparativamente a uma maior quantidade de massa, por exemplo, m = 10 g. Portanto, o maior valor de massa de adsorvente utilizada (maior leito) mostrou como maior o tempo de ruptura. De acordo com a Tabela 4.5 o tempo de ruptura foi de 5 e 10 min para uma quantidade de massa de adsorvente de 5 e 10 g, respectivamente. O tempo de saturação para uma altura de leito maior (maior massa de adsorvente) foi de 330 min, tempo esse bem maior que o obtido para uma menor altura do leito (210 min). Como esperado, o aumento da massa de

adsorvente resultou em um maior volume de BPA tratado. É possível verificar também que a massa que passou pela coluna até a saturação foi superior para uma quantidade maior de adsorvente indicando que uma maior quantidade de BPA foi adsorvida.

Através da Figura 4.13 e da Tabela 4.5 foi possível concluir que a quantidade de carvão ativo na coluna de adsorção é um parâmetro bastante importante no processo de adsorção, pois quanto maior é a massa utilizada, uma maior quantidade de soluto será adsorvida.

Comportamento semelhante foi obtido por UDDIN *et al.* (2009) no estudo da sorção de azul de metileno em coluna utilizando pó de folha de jaca como adsorvente. Os autores verificaram que quanto maior a altura do leito (maior massa de adsorvente utilizada) maior foi o volume tratado de azul de metileno e, conseqüentemente, maior foi a remoção desse componente.

CARPINÉ (2011) estudou a influência das variáveis do processo na recuperação de álcool feniletílico presente no café através da adsorção em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente. De acordo com os resultados, o aumento da altura do leito adsorvente de 4 cm para 11 cm resultou em uma zona ampliada de transferência de massa ou seja, para o leito de 11 cm o tempo de saturação foi superior que para o leito de 4 cm. Este comportamento foi semelhante ao encontrado neste trabalho.

Assim, foi escolhido para os demais ensaios utilizar a massa de 10g de adsorvente para a remoção de BPA em coluna de leito fixo já que para essa quantidade de carvão há uma maior remoção de BPA.

4.5.2 Efeito da vazão de alimentação

A influência da vazão sobre a adsorção de BPA em carvão ativado foi investigado a 15 e 20 mL.min⁻¹ mantendo-se constante a concentração inicial da solução em 50 mg.L⁻¹

e a massa adsorvente utilizada (10 g). A curva de ruptura experimental é apresentada na Figura 4.14 e os parâmetros obtidos estão descritos na Tabela 4.6.

Figura 4.14. Efeito da vazão de alimentação na curva de ruptura. Condições: 50 mg.L⁻¹ de solução inicial de BPA; 10 g de adsorvente.

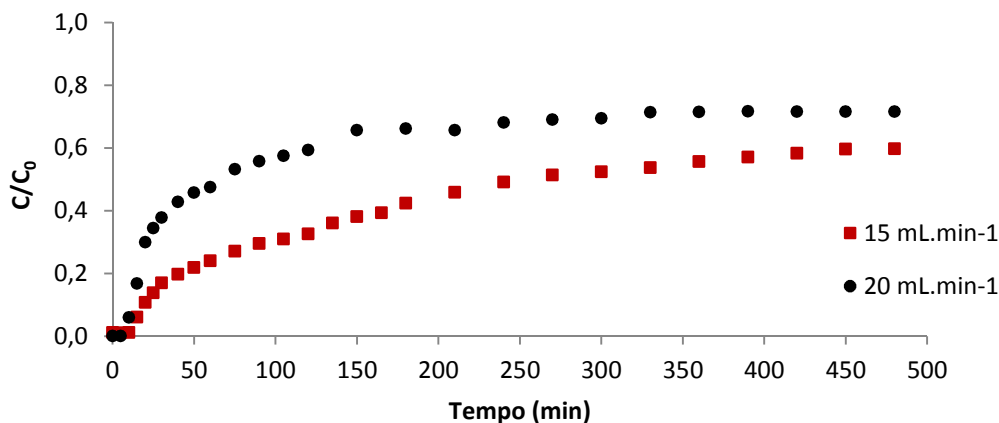


Tabela 4.6. Dados obtidos através da curva de ruptura

C_0 (mg.L ⁻¹)	Massa de adsorvente (g)	Q (mL.min ⁻¹)	t_R (min)	t_S (min)	V_{ET} (L)	m (g)
50	10	15	15	450	6,8	0,3
		20	10	330	6,6	0,33

C_0 : concentração inicial; Q: vazão de alimentação; t_R : tempo de ruptura (quando $C = 5\%$ de C_0); t_S : tempo de saturação do leito; V_{ET} : volume de efluente tratado; m: massa de BPA que passou pela coluna até a saturação.

É possível verificar pela Figura 4.14 e pela Tabela 4.6 que, quanto maior a vazão de alimentação mais estreita é a zona de transferência de massa tornando a curva de ruptura mais acentuada. Logo, quanto maior a vazão menor é o tempo de ruptura (15 e 10 min para vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente) e o tempo saturação da coluna (450 e 330 min para vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente). Isto ocorre porque a coluna receberá uma carga maior de BPA quando a vazão for aumentada, fazendo com que os sítios ativos do carvão ativado sejam ocupados em um tempo menor.

Esta tendência também foi observada por DA LUZ (2012) no processo de adsorção em coluna de compostos BTX (benzeno, tolueno e o-xileno) utilizando como adsorvente carvão obtido da casca de coco. O autor variou a vazão de entrada em 20, 30 e 40 mL.min⁻¹ e observou que quanto maior foi a vazão de alimentação dos compostos BTX, menor foi o tempo de saturação da coluna. Para a vazão de alimentação de 20 mL.min⁻¹ o tempo de ruptura das curvas será maior que 40 h para o benzeno, 30 h para o tolueno e 40 h para o o-xileno. Já para a vazão 40 mL.min⁻¹ o tempo de ruptura das curvas são de aproximadamente 40 h para o benzeno, 19 h para o tolueno e 25 h para o o-xileno.

De acordo com os dados obtidos na Tabela 4.6, considerando o tempo de saturação, foram obtidos os valores de volume tratado de 6,8 e 6,6 L para a vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente. É possível verificar também, que a massa de BPA que passou na coluna foi semelhante em ambas às vazões (0,3 e 0,33 g para a vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente). Entretanto, para a vazão de 20 mL.min⁻¹ a saturação foi encontrada duas horas antes. Tal resultado indica uma melhor eficiência do processo para esta condição. A concentração obtida neste experimento atinge um valor próximo à concentração de saturação indicada por McCabe *et al.* (1993).

4.5.3 Efeito da concentração inicial de bisfenol-A

Neste experimento foi avaliada a influência da concentração inicial de BPA, mantendo-se constante a vazão de alimentação e altura do leito. A curva de ruptura experimental é apresentada na Figura 4.15 e os parâmetros obtidos a partir dessa curva estão descritos na Tabela 4.7.

Figura 4.15. Efeito da concentração inicial de BPA na curva de ruptura.
Condições: Vazão de 20 mL.min⁻¹; 10 g de adsorvente.

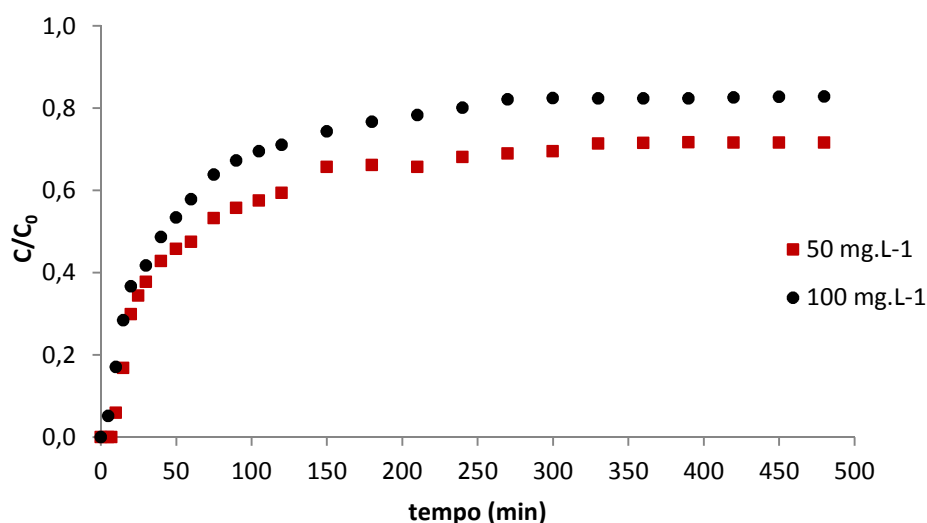


Tabela 4.7. Dados obtidos através da curva de ruptura

C_0 (mg.L ⁻¹)	Massa de adsorvente (g)	Q (mL.min ⁻¹)	t_R (min)	t_S (min)	V_{ET} (L)	m (g)
50	10	20	10	330	6,6	0,33
100	10	20	5	270	5,4	0,54

C_0 : concentração inicial; Q: vazão de alimentação; t_R : tempo de ruptura (quando $C = 5\%$ de C_0); t_S : tempo de saturação do leito; V_{ET} : volume de efluente tratado; m: massa de BPA que passou pela coluna até a saturação.

De acordo com a Figura 4.15 e com os dados obtidos na Tabela 4.7 é possível verificar que a saturação da coluna, para uma maior concentração de alimentação ($C_0 = 100$ mg.L⁻¹) ocorre em um tempo menor, aproximadamente 270 min quando comparado com uma concentração menor ($C_0 = 50$ mg.L⁻¹) na qual em 330 min a coluna se encontra saturada. Logo, o tempo de ruptura também será menor para uma concentração inicial maior. Isto ocorre devido à maior concentração de BPA na corrente de alimentação, que ocupa mais rapidamente os sítios ativos disponíveis no adsorvente,

quando comparada à situação de a concentração de alimentação ser menor. Ou seja, uma mudança no gradiente de concentração afeta a taxa de saturação do sistema, uma vez que um maior gradiente de concentração favorece o processo de transferência de massa. Comportamento semelhante foi observado por PERUZZO (2003) na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo utilizando carvão ativado como sólido sorvente. De acordo com os resultados, o autor verificou que a diminuição da concentração inicial de 200×10^{-6} para 50×10^{-6} mg.L^{-1} aumentou o tempo de retenção de aproximadamente 750 min para 900 min, respectivamente.

Na Tabela 4.7 observa-se que para uma maior concentração inicial, menor é o volume de efluente tratado até a saturação. Entretanto, a massa de BPA tratada é superior à que é tratada com uma concentração inicial menor (50 mg.L^{-1}), conseqüentemente a quantidade removida será maior para a concentração inicial de 100 mg.L^{-1} .

Assim, baseado no interesse de uma alta remoção de BPA definiu-se como melhores condições do processo a massa de adsorvente de 10 g, vazão de alimentação de 20 mL.min^{-1} , e concentração inicial de bisfenol-A de 100 mg.L^{-1} .

5. Conclusões e Sugestões

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para sorção de bisfenol-A, empregando-se como sólido sorvente carvão comercial ativado, a fim de avaliar a utilização do sorvente em sucessivos ciclos de sorção/regeneração para aplicação na recuperação de efluentes e soluções aquosas contendo BPA bem como aplicar o processo de sorção do BPA em coluna de leito fixo.

A partir dos resultados dos testes de sorção preliminares é possível verificar que o CAG apresentou o maior potencial como sorvente para a remoção de BPA em solução aquosa quando comparado aos demais sólidos estudados (zeólitas em pó e granular modificadas com quitosana e zeólita sódica). Os resultados obtidos para as zeólitas ZMP e ZMG não foram eficientes na remoção de BPA em nenhum pH testado não ultrapassando 9% de remoção. Já para a Z-Na a melhor remoção foi em pH 4 atingindo o valor de 25,7%.

De acordo com os resultados dos testes de sorção, o pH escolhido para a sorção de BPA foi o pH 6. A concentração de sólido sorvente em que se assumiu a melhor condição de sorção foi 10 g.L^{-1} e o tempo de residência mais adequado encontrado foi 60 min, onde foram obtidos os melhores resultados no processo.

O melhor ajuste das isotermas foi obtido pelo modelo de Sips indicando que, para baixas concentrações de BPA, os dados experimentais seguem a isoterma de Freundlich, enquanto que para concentrações mais elevadas do adsorbato, os dados experimentais seguem a isoterma de Langmuir.

A possibilidade de regeneração é uma das principais vantagens do uso de carvões ativados como sorventes, e podem reduzir os custos de sua aplicação. Os ensaios de regeneração do carvão utilizando diferentes agentes regenerativos mostrou que a melhor eficiência de regeneração foi obtida pela técnica de ultrassom. Os ensaios de tempo de regeneração utilizando a técnica de ultrassom mostrou que o melhor tempo de regeneração é de 30 min, a partir deste tempo a eficiência de regeneração é constante.

O estudo dos ciclos de sorção e regeneração mostrou que a eficiência do processo aumenta no primeiro ciclo (103%) e, a partir do segundo ciclo de S/R, a capacidade de remoção do sorvente diminui gradualmente a cada ciclo regenerativo. Os resultados dos testes de sorção/regeneração mostram que a técnica de ultrassom utilizada na regeneração do sorvente saturado com BPA é um método viável uma vez que, após seis ciclos de regeneração a remoção do BPA presente em solução ainda é eficiente (60,9%).

Quanto à caracterização do sorvente, as micrografias mostraram que o carvão ativado, antes e após os ciclos de S/R, possui superfícies bastante irregulares, heterogêneas e desordenadas, com elevada porosidade. Entretanto, foi possível observar que para o carvão saturado com o BPA houve, aparentemente, uma diminuição do tamanho dos poros.

No que se refere à capacidade de remoção de BPA em coluna de leito fixo, os ensaios realizados em planta piloto de adsorção mostraram a viabilidade técnica de aplicação do carvão ativado para remoção de bisfenol-A em processos contínuos. Os resultados indicaram que a adsorção em leito fixo apresentou melhores resultados nas seguintes condições: vazão de alimentação de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, concentração inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 10 g de sólido sorvente.

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância de realização de estudos complementares. Neste contexto, propõe-se:

- Realizar estudos utilizando outros agentes de regeneração para o BPA sorvido no carvão aplicado ao ciclo sorção/regeneração;
- Avaliar economicamente o processo de regeneração e comparar com aplicação de sorvente virgem;
- Estudar a cinética do processo de sorção e dessorção, e também avaliar a termodinâmica do processo;
- Estudar o descarte do material sorvente após a sorção de BPA; Analisar os subprodutos regenerados na degradação por ultrassom;
- Estudar a influência de outros compostos presentes no chorume na sorção do BPA.

Referências

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

ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; MENÉNDEZ, J. A.; PIS, J. J. Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals. *Water research*, v. 41, p. 3299 – 3306, 2007.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química*. 6a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora LTC, p.539, 2004.

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

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.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA,M.A; RIVERA-UTRILLA,J.; MORENO-CASTILLA,C.; VEGAS FERNÁNDEZ,F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39 p. 6246–6250, 2005.

BEHNISCH, P.A.; FUJII, K.; SHIOZAKI, K.; KAWAKAMI, I.; SAKAI, S.I. Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*, v. 43, p. 977–984, 2001.

BELFROID, A.; VAN VELZEN, M.; VAN DER HORST, B.; VETHAAK, D. Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere*, v. 49, p. 97–103, 2002.

BERALDO, D. A. S. *Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de bisfenol A e nonilfenol em águas superficiais da cidade de Americana, SP*. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

BILA, D. M. & DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BING-ZHI, D.; HUA-QIANG, C.; LIN, W.; SHENG-JI, X.; NAI-YUN, G. The removal of bisphenol A by hollow fiber microfiltration membrane. *Desalination*, v.250, p. 693–697, 2010.

BING-ZHI, D.; LIN, W.; NAI-YUN, G. The removal of bisphenol A by ultrafiltration. *Desalination*, v. 221, p. 312–317, 2008.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N.; *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, 1st ed., *IWA Publishing*, Lewis Publishers CRC Press LLC, USA, 2003.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 239, p. 229–246, 2009.

BORBA, C. E. *Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo*. 163 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P.; WOLBERT, D. Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon. *Langmuir*, v. 24, p. 6420–6424, 2008.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

BRUGNERA, M. F. *Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ auto-organizados*. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Araraquara, 2009.

CARPINÉ, D. *Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

CHAO, H.P.; PENG, C. K.; LEE, C. K.; HAN, Y.L. A study on sorption of organic compounds with different water solubilities on octadecyltrichlorosilane-modified NaY zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 195–200, 2012.

CHEN, P. J.; LINDEN, K. G.; HINTON, D. E.; KASHIWADA, S.; ROSENFELDT, E. J.; KULLMAN, S. W. Biological assessment of bisphenol a degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere*, v. 65, p. 1094-1102, 2006.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; KIM, S. H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, v. 58, p. 1535–1545, 2005.

CHOWDHURY, P. & VIRARAGHAVAN, T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 2474 – 2492, 2009.

COONEY, D.O.; NAGERL, A.; HINES, A.L. Solvent regeneration of activated carbon. *Water Research*, v. 17, p. 403-410, 1983.

Da LUZ, A. D. *Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos*. 2012. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

DEKANT, W. & VÖLKEL, W. Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: methods, results and assessment of environmental exposures. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 228, p. 114–134, 2008.

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

DURSUN, G.; ÇIÇEK, H.; DURSUN, A. Y. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *Journal of Hazardous Materials*, v. B125, p. 175–182, 2005.

DWIVEDI, A. D.; DUBEY, S. P.; GOPAL, K., SILLANPÄÄ, M. Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions. *Desalination*, v. 267, p. 25–33, 2011.

FENT, G.; HEIN, W.J.; MOENDEL, M.J.; KUBIAK, R. Fate of ^{14}C -bisphenol A in soils. *Chemosphere*, v. 51, p. 735–746, 2003.

FÉRIS, L.A. *Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola De Engenharia, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul – PPGEM– UFRGS. Porto Alegre, 2001.

FÉRIS, L.A. *Caderno universitário257*. Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), 2008.

FILHO, I.D.N.; VON MÜHLEN, C.; SCHOSSLER, P.; CARAMÃO, E.B. Identification of some plasticizers compounds landfill leachate. *Chemosphere*, v. 50, p. 657–663, 2003.

FOO, K.Y. & HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2–10, 2010.

FROMME, H.; KÜCHLER, T.; OTTO, T.; PILZ, K.; MÜLLER, J.; WENZEL, A. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, v. 36, p. 1429–1438, 2002.

FUNGARO, D.A.; BORRELY, S.I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.

GHISELLI, G.& JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Químca Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids, *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

- GOLDANI, E. *Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão*. 2007. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Curso de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2007.
- GROSHART, C. P.; OKKERMAN, P. C. PIJNENBURG, A. M. C. M. Chemical study on bisphenol A. *Risk Report*, v. 27, p. 1-97, 2001.
- GUAN, H.; BESTLAND, E.; ZHU,C.; ZHU,H.; ALBERTSDOTTIR,D.; HUTSON,J.; SIMMONS, C.T.; GINIC-MARKOVIC,M.; TAO,X.; ELLIS, A.V. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, v.183, p.616-621, 2010.
- GUO, D.; SHI, Q.; HE, B.; YUAN, X. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1788-1793, 2011.
- HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E.; TIFOUTI, L.; PÉTRIER, C. Effects of ultrasound on adsorption–desorption of p-chlorophenolon granular activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 10, p. 109–114, 2003.
- HANAOKA T, NAWAMURA N, HARA K, TSUGANE S. Urinary bisphenol A and plasma hormone concentrations in male workers exposed to bisphenol A diglycidyl ether and mixed organic solvents. *Occupacional & Environmental Medicine*, v. 59, p. 625–628, 2002.
- HE, J.; YU, H.; FUGETSU, B.; TANAKA, S.; SUN, L. Electrochemical removal of bisphenol A using a CNT-covered polyester yarn electrode. *Separation and Purification Technology*, v. 110, p. 81–85, 2013.
- HEEMKEN, O.P.; REINCKE, H.; STACHEL, R.; THEOBALD, N. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea. *Chemosphere*, v. 45, p. 245–259, 2001.

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

HU, J. Y.; AIZAWA, T.; OOKUBO, S. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p. 1980-1987, 2002.

IOAN, I.; WILSON, S.; LUNDANES, E.; NECULAI, A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 559–563, 2007.

JOHNSON, A. C. & SUMPTER, J. P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science & Technology*, v. 35, p.4697–4703, 2001.

JOSEPH, L.; BOATENG, L. K.; FLORA, J. R.V.; PARK, Y.; SON, A.; BADAWY, M.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 107, p. 37–47, 2013.

JUANG, R.; LIN, S.; CHENG, C. Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 13, p. 251–260, 2006.

KANG, J. H. & KONDO, F. Bisphenol A Degradation by Bacteria Isolated from River Water. *Environmental Contamination and Toxicology*, v. 43, p. 265–269, 2002.

KANG, J.; KONDO, F.; KATAYAMA, Y. Human exposure to bisphenol A. *Toxicology*, v. 226, n. 2, p. 79-89, 2006.

KATSUMATA, H. et al. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p. 297-305, 2004.

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

KEYKAVOOS, R.; MANKIDY, R.; MAB, H.; JONES, P.; SOLTAN, J. Mineralization of bisphenol A by catalytic ozonation over alumina. *Separation and Purification Technology*, v. 107, p. 310–317, 2013.

KLEINUBING, S.J. *Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo*. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, 2006.

KÖLLER, G.; MÖDER, M.; CZIHAL, K. Peroxidative degradation of selected PCB: a mechanistic study. *Chemosphere*, v. 41, p. 1827-1834, 2000.

KÖRNER, E.; BOLZ, U.; SÜßMUTH, W.; HILLER, G.; SCHULLER, W.; HANF, V.; HAGENMAIER, H. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere*, v. 40, p. 1131–1142. 2000.

KURAMITZ, H.; NAKATA, Y.; KAWASAKI, M.; TANAKA, S. Electrochemical oxidation of bisphenol a. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. *Chemosphere*, v. 45, p. 37-43, 2001.

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

-
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LATORRE, A.; LACORTE, S.; BARCELO, D. Presence of nonylphenol, octylphenol and bisphenol a in two aquifers close to agricultural, industrial and urban areas. *Chromatographia*, v.57, p. 111–116, 2003.
- LEE, J.; PARK, H.; YOON, J. Ozonation characteristics of bisphenol a in water. *Environmental Technology*, v. 24, p. 241-248, 2003.
- LEI, X.; LI, M.; ZHANG, Z.; FENG, C.; BAI, W.; SUGIURA, N. Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 746–750, 2009.
- LI, J.; JIANG, L.; XIANG, X.; XU, S.; WEN, R.; LIU, X. Competitive sorption between 17 α -ethinyl estradiol and bisphenol A/4-n-nonylphenol by soils. *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, p. 1154–1163, 2013.
- LIM, J. L.; OKADA, M. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, p. 277–282, 2005.
- LIN, J. & ZHAN, Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*, v.200, p. 202–213, 2012.
- LIU, G.; MAB, J.; LI, X.; QIN, Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1275–1280, 2009.
- LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. *Química Nova*, v.24, p.885-892, 2001.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MATSUMOTO, H.; ADACHI, S.; SUZUKI, Y. Bisphenol A in ambient air particulates responsible for the proliferation of MCF-7 human breast cancer cells and its concentration changes over 6 months. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, v. 48, p. 459–466, 2005.

MOHAPATRA, D.P.; BRAR, S.K.; TYAGI, R.D.; SURAMPALLI, R.Y. Physico-chemical pretreatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge – fate of bisphenol A. *Chemosphere*, v. 78, p. 923–941, 2010.

MORANDI, C. G. *Síntese, caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais*. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2011.

MORENO, C. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, v.42, p.83-94, 2004.

OLIVEIRA, C. R. *Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada*. Dissertação (Mestre em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2006.

OZER, A.; OZER, D.; OZER, A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, v. 39, p.2183-2191, 2004.

PERUZZO, L.C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em coluna de leito fixo*. Dissertação (Mestrado)– Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. *Chemical engineers handbook*. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

PETROVIC, M; DIAZ, A.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxynonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production. *Environmental Science & Technology*, v.37, p. 4442–4448, 2003.

REGE, S. U.; YANG, R. T.; CAIN, C. A. Desorption by ultrasound: phenol on activated carbon and polymeric resin. *AIChE Journal*, v.44, p. 1519–1528, 1998.

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

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

ROSENFELDT, E. J. & LINDEN, K. G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 5476-5483, 2004.

RUDEL, R. A.; CAMANN, D. E.; SPENGLER, J. D.; KORN, L. R.; BRODY, J. G. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominateddiphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environmental Science & Technology*, v. 37, p. 4543–4555, 2003.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.

SABIO, E.; GONZÁLEZ, E.; GONZÁLEZ, J.F.; GARCÍA, C.M.; RAMIRO, A.; GAÑAN, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with *p*-nitrophenol. *Carbon*, v. 42, p. 2285-2293, 2004.

SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 210, p. 367-374, 1999.

SCHÄFER, A. I. & WAITE, T. D. Removal of endocrine disrupters in advanced treatment—the Australian approach. *Centre for Water and Waste Technology*. University of New South Wales Sydney, p. 37-51, 2002.

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

SCHUELLER, B.S.& YANG, R.T. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40 p. 4912–4918, 2001.

SENTURK, H. B.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SOYLAK, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 353–362, 2009.

SERPA, A.L.W. *Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado*. Dissertação (Mestrado). Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2000.

SILVA, E. A. B. *Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2000.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, v.202, p. 156–181, 2007.

STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, Oxford, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.

STYLIANOU, M. A.; HADJICONSTANTINOY, M. P.; INGLEZAKIS, V. J.; MOUSTAKAS, K. G.; LOIZIDOU, M. D. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 575-581, 2007.

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

SUI, Q.; HUANG, J.; LIU, Y.; CHANG, X.; JI, G.; DENG, S.; XIE, T.; YU, G. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, p. 177–182, 2011.

SUZUKI, M. *Adsorption and engineering. Chemical engineering monographs*, v.25. Japan: Kodansha, 1990.

SVENSON, A.; ALLARD, A. S.; EK, M.: Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Research*, v. 37, p. 4433–4443, 2003.

TAN, B.L.L.; HAWKER, D.W.; MULLER, J.F.; LEUSCH, F.D.L.; TREMBLAY, L.A.; CHAPMAN, H.F. Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, v. 69, p. 644–654, 2007.

TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*, third ed., McGraw-Hill, New York, 1981.

TSAI, W.; HSU, H.; SU, T.; LIN, K.; LIN, C. Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 513–519, 2006.

UDDIN, T.; RUKANUZZAMAN; KHAN, M. R.; ISLAM, A. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 3443–3450, 2009.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis*. Washington, DC, 1997.

VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, v. 24, p. 139–177, 2007.

VAN DER BRUGGEN, B.; EVERAERT, K.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*, v. 193, p. 239–248, 2001.

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, v. 27, p. 183–192, 2006.

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

XAVIER, T. M. R. X. *Mineralização de timol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio*. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

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

XIE, J.; LI, C.; CHI, L.; WU, D. Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*, v. 103, p. 480–485, 2013.

WAN NGAH, W.S.; TEONG, L.C.; TOH, R.H.; HANAFIAH, M.A.K.M. Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan–zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 231–238, 2013.

WANG, S.; LI, H.; XIE, S.; LIU, S.; XU, L. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere*, v. 65, p. 82–87, 2006.

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

WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 437-445, 2003.

YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H.; NAKASUGI, O. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, v. 42, p. 415-418, 2001.

YAMANAKA, H.; Moriyoshi, K.; Ohmoto, T.; Ohe, T.; Sakai, K. Efficient microbial degradation of bisphenol a in the presence of activated carbon. *Journal of Bioscience And Bioengineering*, v. 105, n. 2, p. 157-160, 2008.

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

ZHAN, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, p. 1327–1334, 2010.

ZHANG, G. WANG, S.; LIU; Z. Ultrasonic regeneration of granular activated carbons. *Environmental Engineering Science*, v. 20, p. 57–64, 2003.