

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

NATHALIA PEROTTI

**ADSORÇÃO DE BISFENOL-A UTILIZANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ E
CARVÃO ATIVADO**

São Leopoldo

2023

NATHALIA PEROTTI

**ADSORÇÃO DE BISFENOL-A UTILIZANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ E
CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano

São Leopoldo
2023

P453a Perotti, Nathalia.

Adsorção de bisfenol-a utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado / Nathalia Perotti. – 2023.

143 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2023.

“Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano.”

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

NATHALIA PEROTTI

**ADSORÇÃO DE BISFENOL-A E UTILIZANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ E
CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 23 de agosto de 2023

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Profa. Dra. Suzana Frighetto Ferrarini - Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela constante força e coragem.

Ao meu namorado, Leonardo Röggen, por ser meu principal incentivador, por acreditar em mim e nos meus sonhos.

À minha família, meus pais, minhas irmãs, minhas sobrinhas Lauren e Lívia, que sempre me perguntavam sobre: “O que é uma dissertação”; “Agora já podemos brincar, didi”? “Que tantos números são esses, Nathi?”

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano, por ser um exemplo de profissional, por acreditar em mim e no meu potencial. Por não medir esforços para prestar todo auxílio necessário e estar sempre disponível para ajudar.

À professora Dra. Jéssica Hoffmann, pela paciência, dedicação e persistência durante 6 (seis) meses para me ajudar a encontrar um método adequado na Cromatografia Líquida.

Às Bolsistas de Iniciação Científica Bruna Lopes e Vitória Borba que foram prestativas e essenciais para o cumprimento dos ensaios em tempo hábil.

À Patrícia Sardão, que quando precisei me dedicar e priorizar o desenvolvimento dessa pesquisa me deu todo suporte, apoio e incentivo necessário. Muito obrigada pela compreensão e pelos conselhos.

A todos meus amigos e demais familiares que acreditaram na realização deste trabalho.

RESUMO

Atualmente o foco de estudos de contaminantes em matrizes de água e efluentes trata da presença de Micropoluentes e seus efeitos ao meio ambiente e à saúde pública. A problemática envolvida deve-se às comprovações de que as Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) convencionais não são eficientes na remoção destes poluentes. Sendo assim, há necessidade de implantação de tecnologias avançadas para polimento do tratamento. Entre as diversas técnicas em estudo, destaca-se os processos de adsorção, como uma alternativa viável à redução de contaminantes, como o disruptor endócrino Bisfenol-A (BPA), tema deste trabalho. Neste sentido, este trabalho visou estudar a eficiência de processos adsorptivos para redução das concentrações de BPA em soluções aquosas. Para tal, a Cinza da Casca de Arroz (CCA), foi testada como adsorvente alternativo ao Carvão Ativado (CA). O CA foi caracterizado através de análises de distribuição granulométrica, área superficial, massa específica, capacidade de hidratação, pH, ponto de carga zero, perda ao fogo, carbono total, composição química elementar, determinação de grupos funcionais e análise de imagem. Os estudos de adsorção cinéticos e de equilíbrio (isotermas) foram efetuados com soluções padrões de BPA, quantificados por Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas. Na cinética de adsorção, foram avaliadas as variáveis: tempo de contato (15, 30, 45 e 60 minutos); concentração inicial do adsorbato (50, 500 e 1000 ng L⁻¹) e dosagem do adsorvente (0,5, 5,0 e 10 g L⁻¹). Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais, bem como as isotermas experimentais obtidas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Diferentemente, a CCA possui estruturas macroproporosas, o que possibilitou uma adsorção rápida, tendendo ao equilíbrio aos 60 minutos, com eficiências de remoção acima de 99,0%. Entre os modelos cinéticos, o modelo linear de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor à adsorção de BPA, para ambos os adsorventes, atingindo k_2 em até 0,99 para o CCA e CA. As isotermas de adsorção foram lineares, tendo a isoterma de Freundlich como referência de ajustes para adsorção de BPA utilizando CCA, enquanto para o CA, um determinado modelo não apresentou unanimidade. Os valores de remoção de BPA com CCA variaram entre 7,5% e 99,7%; e para o carvão ativado entre 16,5% e 99,2%.

Estes resultados indicam o potencial do uso da cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para a adsorção de BPA.

Palavras-chave: Microcontaminantes, Cinética de Adsorção, Isotermas de adsorção, Disruptor endócrino, Tempo de equilíbrio.

ABSTRACT

Currently, the focus of studies on contaminants in water and effluent matrices deals with the presence of micropollutants and their effects on the environment and public health. The problem involved is due to evidence that conventional Wastewater Treatment Plants (WWTP) are not efficient in removing these pollutants. Therefore, there is a need to implement advanced technologies to polish the treatment. Among several techniques under study, adsorption processes stand out as a viable alternative for reducing contaminants, such as the endocrine disruptor Bisphenol A (BPA), which is the subject of this work. In this sense, this work aimed to study the efficiency of adsorptive processes to reduce BPA concentrations in aqueous solutions. Rice Husk Ash (RHA) was tested as an alternative adsorbent to Activated Carbon (AC). The AC was characterized through analysis of granulometric distribution, surface area, specific mass, hydration capacity, pH, zero load test, loss on ignition, total carbon, elemental chemical composition, determination of functional groups and image analysis. Kinetic and equilibrium adsorption studies (isotherms) were performed with standard BPA solutions, quantified by Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry. In the adsorption kinetics, the following variables were evaluated: contact time (15, 30, 45 and 60 minutes); initial adsorbate concentration (50, 500 and 1000 ng L⁻¹) and adsorbent dosage (0.5, 5.0 and 10 g L⁻¹). The kinetic models of Pseudo-first order and Pseudo-second order were fitted to the experimental data, as well as the obtained experimental isotherms were fitted to the Langmuir and Freundlich models. The characteristics of activated carbon showed a uniform microstructure formed by micro and mesopores and the presence of functional groups such as carboxylic acids, alcohols and phenols. Differently, RHA has macroporous structures, which allowed a fast adsorption, tending to equilibrium after 60 minutes, with removal efficiencies above 99.0%. Among the kinetic models, the pseudo-second order linear model fitted better to BPA adsorption, for both adsorbents, reaching k_2 up to 0,99 for RHA and AC. The adsorption isotherms were linear, with the Freundlich isotherm as a reference for adjustments for BPA adsorption using RHA, while for the AC, no model showed unanimity. BPA removal values with RHA ranged from 7,5% to 99,7%; and for activated carbon between 16,5% and 99,2%. These results indicate the potential of using rice husk ash as an alternative adsorbent for BPA adsorption.

Keywords: Microcontaminants, Adsorption Kinetics, Adsorption isotherms, Endocrine disruptor, Equilibrium time.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vias de exposição humana aos micropoluentes.	34
Figura 2 – Isotermas de adsorção mais comuns.	48
Figura 3 – Mecanismos da cinética de adsorção.	53
Figura 4 – Fluxograma de aplicação da metodologia.	63
Figura 5 - Sistema utilizado para realização dos ensaios de adsorção.	69
Figura 6 – Arranjo experimental utilizado em mesa agitadora para ensaios de adsorção.	70
Figura 7 – Parâmetros utilizados nos ensaios de cinética de adsorção.	71
Figura 8 - Procedimento para extração em Fase Sólida (SPE)	74
Figura 9 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.	76
Figura 10 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.	78
Figura 11 – Espectro FTIR do carvão ativado.	81
Figura 12 – Gráfico de caracterização do potencial de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão ativado.	83
Figura 13 – Micrografias da CCA obtida para ampliação de 80, 400, 1000 e 2000 vezes.	85
Figura 14 – Curva de calibração do Bisfenol – A obtida pelo uso da técnica de Cromatografia Líquida.	86
Figura 15. Cinética de Adsorção de BPA ($C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$).	88
Figura 16. Cinética de Adsorção de BPA ($C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$).	89
Figura 17. Cinética de Adsorção de BPA ($C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$)	90
Figura 18. Modelo cinético Pseudo-primeira ordem de BPA nas condições de $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C	97
Figura 19. Modelo cinético Pseudo-primeira ordem de BPA nas condições de $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C	99
Figura 20. Modelo cinético Pseudo-primeira ordem de BPA nas condições de $C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C	100
Figura 21. Modelo cinético Pseudo-segunda ordem de BPA nas condições de $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C	103
Figura 22. Modelo cinético Pseudo-segunda ordem de BPA nas condições de $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C	104

Figura 23. Modelo cinético Pseudo-segunda ordem de BPA nas condições de $C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C	105
Figura 24. Modelo linear de <i>Langmuir</i> para BPA com CCA e CA 5 g L^{-1}	108
Figura 25. Modelo linear de <i>Freundlich</i> para BPA com CCA e CA 5 g L^{-1}	109
Figura 26. Modelo não linear de <i>Langmuir</i> para BPA com CCA e CA 5 g L^{-1}	111
Figura 27. Modelo não linear de <i>Freundlich</i> para BPA com CCA e CA 5 g L^{-1}	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas do Bisfenol-A.	38
Quadro 2 – Sumarização das distinções entre a Adsorção Química e Adsorção Física.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ocorrência de micropoluentes em matrizes ambientais.....	27
Tabela 2 – Modelos de Isotérmicos utilizados nos estudos de adsorção para micropoluentes.....	49
Tabela 3 – Produção anual estimada de CCA – Ano Base 2022.....	59
Tabela 4 – Propriedades do Carvão Ativado.....	64
Tabela 5 - Parâmetros de caracterização do carvão ativado.....	66
Tabela 6 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.....	77
Tabela 7 – Perda ao Fogo e Carbono Total do carvão ativado.....	79
Tabela 8 – Composição química (FRX) do carvão ativado.....	80
Tabela 9 - pH e ponto de carga zero do carvão ativado.....	82
Tabela 10 – Caracterização físico-química da Cinza de Casca de Arroz.....	84
Tabela 11 - Cinética de adsorção para Bisfenol-A em CCA e CA.....	87
Tabela 12 - Teste Tukey comparando os resultados de remoção em cada tempo de contato.....	91
Tabela 13 - Teste Tukey comparando os resultados sob influência da dosagem dos adsorventes.....	94
Tabela 14 - Teste ANOVA para influência do adsorvente.....	96
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem.....	101
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem.....	106
Tabela 17 – Parâmetros Isotérmicos de Langmuir e Freundlich quando aplicado regressão linear e não linear.....	113

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ACN	Acetonitrila
BPA	Bisfenol – A
BPF	Bisfenol – F
BPS	Bisfenol – S
BPAP	Bisfenol-AP
PBP	Bisfenol - B
BPZ	Bisfenol - Z
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão Ativado
CCA	Cinza da Casca de Arroz
CEs	Contaminantes Emergentes
CL	<i>Liquid Chromatography</i>
CT	Carbono Total
DG	Distribuição Granulométrica
DEs	Desreguladores Endócrinos
DPB	<i>Desinfect by Products</i>
DRX	Difração de Raio-X
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LCVMat	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais
LSAmb	Laboratório de Saneamento Ambiental
MBR	Biorreator de Membranas
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração

ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
OS	Osmose Reversa
pH	Potencial Hidrogeniônico
PCZ	Ponto de Carga Zero
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PPCPs	Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais
RPM	Rotação por Minuto
SNIS	Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento
SPE	Solid Phase Extraction
TDAH	Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade
TEA	Transtornos do Espectro do Autismo
TBBA	Tetra Bromo Bisfenol-A
UF	Ultrafiltração (UF)
UNISINOS	Universidade do Vale do Rio dos Sinos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.2	OBJETIVOS.....	22
1.2.1	OBJETIVO GERAL	22
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	MICROPOLUENTES	24
2.1.1	Vias de exposição ambiental aos micropoluentes	33
2.1.2	Bisfenol-A	38
2.1.3	Exposição humana e toxicidade	39
2.2	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES	42
2.2.1	Processos adsortivos	44
2.2.1.1	Isotermas de Adsorção.....	47
2.2.1.1.1	Modelo isotérmico de Langmuir.....	50
2.2.1.1.2	Modelo isotérmico de Freundlich.....	51
2.2.1.2	Cinética de Adsorção	52
2.2.1.2.1	Cinética de Pseudo-primeira ordem (Lagergren).....	53
2.2.1.2.2	Cinética de Pseudo-segunda ordem	54
2.2.2	Remoção de Micropoluentes por Adsorção	55
2.2.3.1	Adsorção de Micropoluentes por CCA.....	60
3	METODOLOGIA	63
3.1	MATERIAL ADSORVENTE: CINZA DE CASCA DE ARROZ	63
3.1.1	Preparo da Cinza da Casca de Arroz para ensaios adsortivos	64
3.2	MATERIAL ADSORVENTE: CARVÃO ATIVADO.....	64
3.2.1	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	65
3.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	69
3.3.1	Soluções padrão	69
3.3.2	Cinética de Adsorção	69
3.3.2.1	Influência do tempo de contato.....	71
3.3.2.2	Influência da concentração inicial	72
3.3.2.3	Influência da dosagem.....	72
3.3.3	Isotermas de Adsorção	72

3.4	REMOÇÃO DE BPA.....	73
3.5	ANÁLISE DOS DADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	76
4.1.1	Distribuição granulométrica.....	76
4.1.2	Área Superficial e Massa Específica.....	77
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	78
4.1.4	Carbono Total e Perda ao Fogo.....	79
4.1.5	Capacidade de Hidratação.....	79
4.1.6	Composição Química.....	80
4.1.7	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	80
4.1.8	pH e Ponto de Carga Zero.....	82
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ.....	84
4.3	CURVA DE CALIBRAÇÃO DO BPA.....	85
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	86
4.4.1	Eficiência de remoção e Cinética de Adsorção.....	86
4.4.1.1	Influência do Tempo de Contato.....	88
4.4.1.2	Influência das Variáveis do Processo.....	91
4.4.1.3	Ajustes aos Modelos Cinéticos.....	96
4.4.2	Isotermas de Adsorção.....	108
5	CONCLUSÃO.....	116
	REFERÊNCIAS.....	118

1 INTRODUÇÃO

Com o intuito de aumentar cada vez mais a qualidade da vida humana, a indústria cria e expõe para o ambiente, diariamente, uma ampla variedade de produtos químicos utilizados para a higiene, cuidados pessoais, produtos de saúde, alimentação, entre outros, que são consumidos por todas as faixas etárias (Vélez *et al.*, 2019). Estes produtos tornaram-se alvo de especulações pela primeira vez, abordados pela autora Rachel Carson no seu livro *Primavera Silenciosa* (1962), em que se questionou o uso indiscriminado do biocida diclorodifeniltricloroetano (DDT) e demais pesticidas utilizados na agricultura, voltado para a produção de alimentos.

Ainda no século XX, a legislação americana *Safe Drinking Water Act* atualizada no ano de 1996 pela EPA, estabeleceu a necessidade de monitoramento das águas, pela presença de contaminantes não regulamentados, sendo 25 produtos químicos e um microbiológico, entre o período de 2001 a 2005.

Desde então, inúmeras pesquisas acerca de contaminantes não regulamentados foram publicadas, trazendo a denominação de micropoluentes, microcontaminantes ou contaminantes emergentes (Ramírez-Malule *et al.*, 2020; Noguera-Oviedo; Aga, 2016), uma vez que, são considerados uma das grandes preocupações ambientais que impactam os organismos vivos mesmo em níveis traços (Ahmad; Eskicioglu, 2019; Naidu *et al.*, 2016; Schwarzenbach *et al.*, 2006).

Embora a concentração dos micropoluentes em compartimentos ambientais seja variável entre as diferentes regiões do planeta, existem alguns compostos que apresentam ocorrência generalizada em matrizes aquáticas (Starling; Amorim; Leão, 2019), como o Bisfenol-A (BPA), da classe de Desreguladores Endócrinos (DEs) (Petrie *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2020; Qi *et al.*, 2018).

Os Desreguladores Endócrinos (DEs) são produtos químicos com potencial para provocar efeitos negativos nos sistemas endócrinos de humanos e animais. Diversos compostos químicos foram enquadrados como DEs, compreendendo estrogênios naturais (17 β -estradiol - E2), bem como outros compostos industriais, incluindo o BPA (Liu *et al.*, 2009; Bai; Acharya, 2019). O BPA é utilizado, principalmente, na produção de policarbonato e em vernizes epóxi. Devido à resistência térmica e mecânica, o policarbonato é utilizado na fabricação de mamadeiras e copos, também como insumo da produção de garrações retornáveis (20

litros) de água mineral, além de outras embalagens e utensílios. O BPA está presente, também, em vernizes utilizados para revestimentos de embalagens metálicas de alimentos (ANVISA, 2020).

A distribuição e a dinâmica destas substâncias no ambiente estão diretamente relacionadas com a contribuição de esgotos domésticos e efluentes líquidos que passam por tratamentos ineficientes em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) e Estações de Águas Residuárias (ETAR), assim como aqueles lançados em águas superficiais sem tratamento prévio (Marson *et al.*, 2022). Dado os possíveis danos ambientais e à saúde humana, é fundamental evitar que os micropoluentes cheguem aos ecossistemas aquáticos, implementando sistemas de tratamento de esgoto, e melhorando suas eficiências.

No que concerne a este tema, processos de adsorção comumente utilizando carvão ativado possuem eficiência comprovada no tratamento de águas e efluentes. (Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017; Schmitt *et al.*, 2020; Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). No entanto, em função dos impactos ambientais e custos de produção do carvão ativado (CA), alguns estudos buscam o desenvolvimento de adsorventes alternativos que promovam efeitos similares, porém ambientalmente mais adequados e com menores custos.

Esta é a proposição desta pesquisa, buscando a promoção da utilização da Cinza de Casca de Arroz (CCA) como adsorvente alternativo para a remoção de BPA. Trata-se de uma continuidade dos estudos do Grupo de Pesquisa Saneamento Ambiental do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da UNISINOS. Os resultados publicados nos trabalhos de Caetano (2014), Caetano *et al.* (2016), Caetano *et al.* (2018), Gomes *et al.* (2016), Kieling (2016), Kieling *et al.* (2018) e Schmitt *et al.* (2020), mostram elevado potencial desse material no tratamento de águas e efluentes contendo hidrocarbonetos, metais pesados e hormônios.

1.1 JUSTIFICATIVA

A água potável e o Saneamento Básico estão entre os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Agenda 2030 da ONU, com metas audaciosas para a universalização do saneamento, qualidade dos recursos hídricos e infraestrutura de abastecimento adequada à toda população para diminuir a escassez hídrica em diversas regiões do globo (ONU, 2015). No tocante à qualidade das águas, a redução da poluição, eliminação de despejos e minimização da liberação de produtos químicos e materiais perigosos, são metas do ODS 6, assim como a redução das águas residuais não tratadas sendo lançadas diretamente em corpos hídricos (ONU, 2015).

É uma preocupação eminente a qualidade de matrizes aquáticas com concentrações elevadas de produtos químicos, como os micropoluentes, tendo em vista que uma das principais vias de distribuição destes no ambiente se dá pela descarga de efluente líquido *in natura* lançado em corpos d'água, assim como após o tratamento em estações de tratamento de esgoto, em que estes compostos não são removidos integralmente durante o tratamento convencional de esgoto. Neste sentido, todo o panorama complexo apresentado até o momento, justifica a necessidade de ampliar estudos acerca da ocorrência destes contaminantes, visando a elaboração e implementação de políticas públicas futuras sobre a qualidade da água relacionadas a emissão e monitoramento desses compostos. Adicionalmente, além da detecção, um aspecto essencial é o desenvolvimento de tecnologias eficientes de tratamento.

Considerando a realidade de países como o Brasil, por exemplo, tecnologias de tratamento que apresentam maiores eficiências de remoção dos micropoluentes, como sistemas de membranas, oxidação avançada, adsorção etc.; são equipamentos onerosos que possuem elevados custos de manutenção e energia elétrica. Assim, métodos alternativos utilizando materiais reutilizáveis com potencial de utilização no tratamento de águas e efluentes líquidos, configuram uma opção viável do ponto de vista técnico, ambiental e econômico.

Nesta perspectiva, a Cinza da Casca de Arroz (CCA), que é um resíduo gerado em grande escala pela indústria arroseira no estado do Rio Grande do Sul, ainda carece de soluções para tratamento e/ou disposição final adequada. Entretanto, devido a suas propriedades físico-químicas e morfológicas, despertou o potencial de

uso deste resíduo como material adsorvente (Kieling, 2016). A utilização como um coproduto insere a CCA num sistema de gestão circular, desejável para a minimização de resíduos dispostos em aterros sanitários.

Diversas pesquisas, apresentadas nos trabalhos de Caetano (2014), Caetano *et al.* (2016), Caetano *et al.* (2018), Gomes *et al.* (2016), Kieling (2016), Kieling *et al.* (2018) e Schmitt *et al.* (2020), sendo estas conduzidas nos Grupos de Pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS, já foram realizadas utilizando a CCA como material adsorvente de metais pesados, BTEX e corantes artificiais. Para esta dissertação de mestrado, cabe, no entanto, detalhar os mecanismos de adsorção em termos da capacidade do CCA e do Carvão ativado (CA) para remoção de micropoluentes, como o Bisfenol-A.

Ainda, trata-se de uma pesquisa oriunda de um projeto maior, projeto nº 88881.627945/2021-01 aprovado no Edital CAPES/DAAD Nº 6/men2021, parceria entre a Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) e a Universidade de Stuttgart na Alemanha. Este é coordenado pela Profª Drª Luciana Paulo Gomes e intitulado como “Detecção e tratamentos avançados para remoção de micropoluentes presentes em água e esgoto”.

Visando os benefícios deste estudo, a utilização da CCA como material adsorvente de micropoluentes, leva a perspectiva de uso em Estações de Tratamento de Esgotos e Efluentes Líquidos, tal qual apresenta-se como alternativa de reciclagem para o resíduo gerado no Rio Grande do Sul. Concomitantemente, pode ser um material com viabilidade econômica de uso, em substituição ao carvão ativado.

Com tais premissas, a presente pesquisa contribuirá em três aspectos principais: i) valorização de resíduos sólidos; ii) tratamento de águas e efluentes líquidos; e iii) economia de recursos ambientais e econômicos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a eficiência de adsorção de Bisfenol-A (BPA) utilizando o adsorvente Cinza de Casca de Arroz (CCA), em substituição ao Carvão Ativado (CA).

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Comparar as características físico-químicas e microestrutural do carvão ativado e da cinza de casca de arroz;
- b) Compreender a cinética de adsorção dos adsorventes CCA e CA para o poluente BPA;
- c) Construir isotermas de adsorção dos adsorventes CCA e CA para sistemas em condições otimizadas resultantes dos ensaios cinéticos;
- d) Avaliar a eficiência de remoção do analito em solução aquosa enriquecida com padrão de BPA de grau analítico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, nos itens 2.1 e 2.2, serão apresentados os conteúdos relativos ao cenário de micropoluentes, com foco na ocorrência de BPA em matrizes ambientais, bem como métodos de tratamento. No item 2.3 do capítulo, apresentam-se contribuições quanto aos mecanismos de processos adsorptivos, aspectos relevantes de diferentes tipos de materiais adsorventes e, por fim, a temática que envolve os objetivos desta pesquisa, fazendo uso de referências bibliográficas da utilização da Cinza da Casca de Arroz como material adsorvente.

2.1 MICROPOLUENTES

Inúmeros compostos químicos são produzidos diariamente por indústrias para utilização como matérias-primas de variados produtos a serem consumidos pela sociedade. Estes artigos vão desde alimentos, produtos de higiene pessoal e limpeza doméstica, fármacos, plásticos em todas as suas formas, até outros insumos da agricultura e bens de consumo final que são indispensáveis para a vida e o bem-estar humano (Kumar *et al.*, 2022a; Samal; Mahapatra; Hibzur Ali, 2022; Sivaranjane *et al.*, 2022; Starling; Amorim; Leão, 2019; Tondera *et al.*, 2018).

Todos estes compostos acabam por serem lançados em matrizes ambientais, como as águas superficiais e solos, através de vias diretas e indiretas. Isto se dá, principalmente, em formas líquidas – efluentes industriais e esgotamento sanitário – como também em formas de resíduos sólidos dispostos em lixões, aterros controlados ou aterros sanitários (Biswas; Vellanki; Kazmi, 2022; Kumar, *et al.*, 2022b; Marson *et al.*, 2022; Starling; Amorim; Leão, 2019; Tondera *et al.*, 2018).

Conforme foram sendo identificados em matrizes ambientais, os compostos receberam a denominação por Contaminantes Emergentes (CEs), Poluentes Emergentes e/ou Contaminantes de Preocupação Emergente, considerando que não são amostrados em monitoramentos ambientais rotineiros e oferecem potenciais riscos ao ecossistema.

A maior parte dos micropoluentes não são contaminantes novos ou introduzidos recentemente no meio ambiente. A maioria dos contaminantes recém-descobertos já são poluentes bem conhecidos com um impacto prejudicial ou modo de ação recém-descoberto. Portanto, o termo “emergente” descreve tanto o

contaminante quanto a preocupação emergente sobre o contaminante como uma ameaça (Kumar *et al.*, 2022a).

À medida que um novo composto começa a causar preocupações, acumulam-se dados sobre sua química ambiental, toxicidade, ecotoxicologia, bem como sua epidemiologia. Isso acaba resultando em ação governamental para estabelecer diretrizes ou critérios ambientais para garantir a proteção adequada. Em uma sequência semelhante, compostos que já estão regulamentados são frequentemente reavaliados com a adição de novos dados (Sauvé; Desrosiers, 2014).

Apesar da crescente preocupação com os micropoluentes nas últimas décadas, pode-se considerar que mesmo metais tóxicos como chumbo (Pb) e arsênio (As) também seriam considerados como contaminantes de preocupação ambiental, desde as civilizações antigas (Gregos, Romanos, Renascentistas e Medievais) onde há relatos de Pb até mesmo em bancos de gelo na Groenlândia, evidenciando a poluição que ocorre a nível global em milênios (Boutron; Candelone; Hong, 1995)

Ao grande grupo recente de contaminantes químicos naturais ou sintéticos, orgânicos ou inorgânicos, atribuíram-se características comuns entre compostos que são frequentemente relatados em bibliografias, podendo-os classificar em produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs), hormônios e esteroides, pesticidas, surfactantes, sucralose e outros adoçantes artificiais, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas (DPB, do inglês, *Desinfect by Products*), drogas ilícitas, compostos de desregulação endócrina (DEs), retardadores de chamas, compostos perfluorados, siloxanos; benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos (Dhangar; Kumar, 2020b; Montagner; Vidal; Acayaba, 2017; Petrie; Barden; Kasprzyk-Hordern, 2015; Pinheiro Costa *et al.*, 2021; Zhao; Ye; Zhang, 2018).

Apesar da recente detecção dos micropoluentes em matrizes ambientais, estima-se que há muitos anos eles estejam presentes no ambiente, entretanto, metodologias analíticas eficientes e sensíveis comprometiam o desenvolvimento de pesquisas na área (Richardson; Kimura, 2017; Zacarías *et al.*, 2017).

Atualmente, devido às melhorias nas instrumentações e metodologias analíticas, foi possível determinar, em diversos países, a presença dos micropoluentes em matrizes aquáticas, quer sejam águas brutas (superficiais e subterrâneas), quer sejam águas tratadas (de abastecimento), sedimentos, solos, águas residuais,

lixiviados de aterros, peixes (Vimalkumar *et al.*, 2018), tecidos e sangue humano (Bao *et al.*, 2014; He *et al.*, 2013). A Tabela 1 apresenta a relação de 32 pesquisas realizadas, elencando o microcontaminante investigado, tomando-se como base o local de ocorrência e a matriz ambiental. A cafeína, da classe de estimulantes, foi detectada em 62,5% das pesquisas analisadas, seguida do Bisfenol-A com 43,75%. Apenas 2 estudos foram realizados no exterior, tratando-se da detecção de micropoluentes em lixiviado de aterro sanitário.

Tabela 1 – Ocorrência de micropoluentes em matrizes ambientais.

Localização Geográfica	Localização Específica	Micropoluentes	Referências
Rio Grande do Sul/Brasil	Água Superficial (Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos)	Bisfenol-A e Cafeína	Petteffi <i>et al.</i> , 2019
Distrito Federal/Brasil	- Água Superficial (Lago Paranoá)	Cafeína, Carbamazepina e Atrazina	Sodré, 2018
Paraná/Brasil	Água Superficial (Bacias do rio Atuba, Belém e Palmita)	Paracetamol, Diclofenaco, Fenoprofeno, Ibuprofeno, Cafeína, AAS, AS, Naproxeno, Cetoprofeno, Estradiol, Etinilestradiol e Estrona	Mizukawa, 2016
Brasil	Água superficial (rios e nascentes)	Cafeína, Triclosan, Atrazina, Fenolftaleína e Bisfenol-A	Machado <i>et al.</i> , 2016
São Paulo/Brasil	Água superficial (Rio Piracicaba)	Estriol, Estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, Progesterona e Testosterona	Torres <i>et al.</i> , 2015
São Paulo/Brasil	Água superficial (Rio Monjolinho)	Cafeína, Paracetamol e Atenolol, 17 β -estradiol e Estrona	Campanha <i>et al.</i> , 2014
Maranhão/Brasil	Água Superficial (Rios Fonte das Pedras, Parga, Pimenta e Paciência,	17 α -Etinilestradiol e Bisfenol-A	Melo; Brito, 2014

Localização Geográfica	Localização Específica	Micropoluentes	Referências
Rio Grande do Sul/Brasil	Água Tratada	17 β -estradiol, Bisfenol-A e Cafeína	Schmitt, 2021
São Paulo/Brasil	Água Tratada	Cafeína, Atrazina, 17 β -estradiol, Bisfenol-A	Montagner <i>et al.</i> , 2019
Rio Grande do Sul/Brasil	Água Tratada	Cafeína, Glibenclamida, Metilparabeno e Nimesulida	Caldas <i>et al.</i> , 2019
Rio de Janeiro/Brasil	Água tratada	Claritromicina, Cefaclor, Oxacilina, Sulfametoxazol e Troleandomicina	Monteiro <i>et al.</i> , 2018
São Paulo/Brasil	Água Tratada	Cocaína e Benzoilecgonina	Campestrini; Jardim, 2017
Rio Grande do Sul/Brasil	Água Tratada	Cafeína, Atrazina e Triclosan	Machado <i>et al.</i> , 2016
São Paulo/Brasil	Água Tratada	Bisfenol-A, Atrazina e Cafeína	Machado <i>et al.</i> , 2016
Rio Grande do Sul/Brasil	Água Tratada	Substâncias perfluoroalquil	Schwanz <i>et al.</i> , 2016
São Paulo/Brasil	Água Tratada	Cocaína e Benzoilecgonina	Campestrini; Jardim, 2017
São Paulo/Brasil	Água Tratada	Estigmasterol, Colesterol, Bisfenol-A, Cafeína, Estrona e 17 β -estradiol	Sodré, 2009

Localização Geográfica	Localização Específica	Micropoluentes	Referências
Rio Grande do Sul/Brasil	Água subterrânea	Cafeína, Atrazina, Fipronil, Simazina, Tebuconazo	Stefano <i>et al.</i> , 2022
São Paulo/Brasil	Água subterrânea	Cafeína, Atrazina, 17 β -estradiol, Bisfenol-A	Montagner <i>et al.</i> , 2019
Santa Catarina/Brasil	Água subterrânea	Glifosato	Magro <i>et al.</i> , 2014
Paraná/Brasil	Sedimento	Benzofenona, Etilhexil-metoxicinamato, Benzofenona-1	Mizukawa, 2016
Sudeste/Brasil	Sedimento	Bisfenol-A, Naproxeno e Oestradiol	Cunha <i>et al.</i> , 2020
Rio Grande do Sul/Brasil	Esgoto Bruto	Paracetamol, cafeína, Sulfametoxazol, Clindamicina, Oxitetraciclina, Sulfatiazol e Trimetoprima	Bisognin <i>et al.</i> , 2021
Rio Grande do Sul/Brasil	Efluente Bruto	Dipirona, Ácido Atenolol, Omeprazol, Lozartana e Azitromicina	Becker <i>et al.</i> , 2020
Santa Catarina/Brasil	Esgoto Bruto	Losartana, Amoxicilina, Azitromicina, Ibuprofeno, Paracetamol, Estradiol, Miconazol, Alopurinol, Fluoxetina e Diazepam	Freitas, 2018
Minas Gerais/Brasil	Esgoto Bruto	Bisfenol-A, Diclofenaco, Estradiol, Etinilestradiol e Miconazol	Queiroz <i>et al.</i> , 2014
Minas Gerais/Brasil	Esgoto Tratado	Bisfenol-A	Ramos <i>et al.</i> , 2021

Localização Geográfica	Localização Específica	Micropoluentes	Referências
Rio Grande do Sul/Brasil	Esgoto Tratado	17 β -estradiol, Bisfenol-A e cafeína	Schmitt, 2021.
Paraná/Brasil	Esgoto Tratado	Ácido salicílico, Metilparabeno e Propilparabeno	Kramer <i>et al.</i> , 2018
Rio Grande do Sul/Brasil	Esgoto Tratado	Cafeína, Ibuprofeno e Paracetamol	Araújo, 2018
Brasil	Esgoto Tratado	Tetraciclina, Ampicilina, Amoxicilina, Oxitetraciclina, Progesterona, Cloranfenicol, Paracetamol, Ácido acetil salicílico, Cafeína, Didutilftalato, 6 α -etinilestradiol e 6 β -estradiol.	Silva <i>et al.</i> , 2016
Paraná/Brasil	Esgoto Tratado	Cafeína, Bisfenol-A, Estradiol, Estriol e Etinilestradiol	Froehner <i>et al.</i> , 2012
São Paulo/Brasil	Esgoto Tratado	Naproxeno, Diclofenaco, Ibuprofeno, cafeína, Carbamazepina, Propranolol, Atenolol, 1- hidroxibuprofeno, 2-hidroxibuprofeno, 10,11- dihidro-10,11-dihidroxi-carbamazepina	Grosseli, 2016
China	Lixiviado de Aterro Sanitário	Oxitetraciclina, Doxiciclina, Sulfonamida, Sulfadiazina, Sulfamerazina, Sulfametazina e Sulfametoxazol	Wang <i>et al.</i> , 2022
China	Lixiviado de Aterro Sanitário	Bezafibrato, Carbamazepina, cafeína, Cloranfenicol, Dietiltoluamida, Diclofenaco, Gemfibrozil, Metoprolol, Sulfadiazina, Sulfametazina, Sulfosomidina,	Yu <i>et al.</i> , 2021

Localização Geográfica	Localização Específica	Micropoluentes	Referências
China	Lixiviado de Aterro Sanitário	Sulfamerazina, Sulfametizol, Sulfamonometoxina, Sulfametoxazol, Sulfisoxazol, Sulfametoxipiridazina, Sulfadimetoxina, Sulfatiazol, Sulpirida e Trimetoprim Ftalato, Bisfenol-A, Sulfadiazina, Sulfametoxazol, Sulfametazina, Dimetilftalato, Dietilftalato, Eritromicina e Trimetoprima,	Qi <i>et al.</i> , 2018

Fonte: Elaborado pela autora.

Um dos grandes empecilhos quanto à regulamentação e detecção dos micropoluentes no ambiente decorre de sua ocorrência em níveis traços no ambiente, na ordem de picograma (pg L^{-1}) à micrograma ($\mu\text{g L}^{-1}$). Diante disso, os métodos analíticos carecem de equipamentos com elevada sensibilidade para detecção dos micropoluentes, caracterizando-se como equipamentos com elevados custos de instalação e manutenção (Borrull *et al.*, 2021). Entretanto, mesmo nessas baixas concentrações os micropoluentes, são capazes de causar efeitos prejudiciais aos organismos (Gogoi *et al.*, 2018).

A exemplo disto, os compostos DEs podem provocar efeitos adversos nos sistemas endócrinos, pois possuem atividades androgênicas ou estrogênicas mesmo em baixas concentrações (Gogoi *et al.*, 2018).

A principal preocupação com os DEs são as doenças que eles podem gerar em humanos ou animais selvagens, afetando a função dos hormônios no corpo. Problemas no sistema reprodutivo, problemas de tireóide, Alzheimer, câncer e obesidade são alguns dos principais efeitos dos DEs conhecidos em humanos (Kasonga *et al.*, 2021).

Sodré, Locatelli e Jardim (2008) elencaram o Bisfenol-A e a Cafeína como micropoluentes mais investigados em amostras ambientais. O Bisfenol-A é apresentado por demais autores como alvo frequente em estudos (Montagner *et al.*, 2017), principalmente pela capacidade de agir no sistema endócrino de animais e seres humanos (Wan *et al.*, 2010).

Como pode-se perceber, a identificação dos micropoluentes ocorre em matrizes ambientais do mundo todo (Ahmad; Eskicioglu, 2019). Entretanto, depois que são liberados no ambiente, são inúmeros os fatores que alteram a sua distribuição e dinâmica, principalmente em relação à ação em organismos vivos, já identificado efeitos tóxicos agudos dos micropoluentes em organismos aquáticos (Fent *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2010).

Portanto, é evidente que, em vista dos efeitos deletérios dos micropoluentes no ecossistema, estes são candidatos a uma futura regulamentação, considerando ainda demais estudos de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, potencial de bioacumulação, transporte e destino nos diferentes compartimentos ambientais (Montagner *et al.*, 2017).

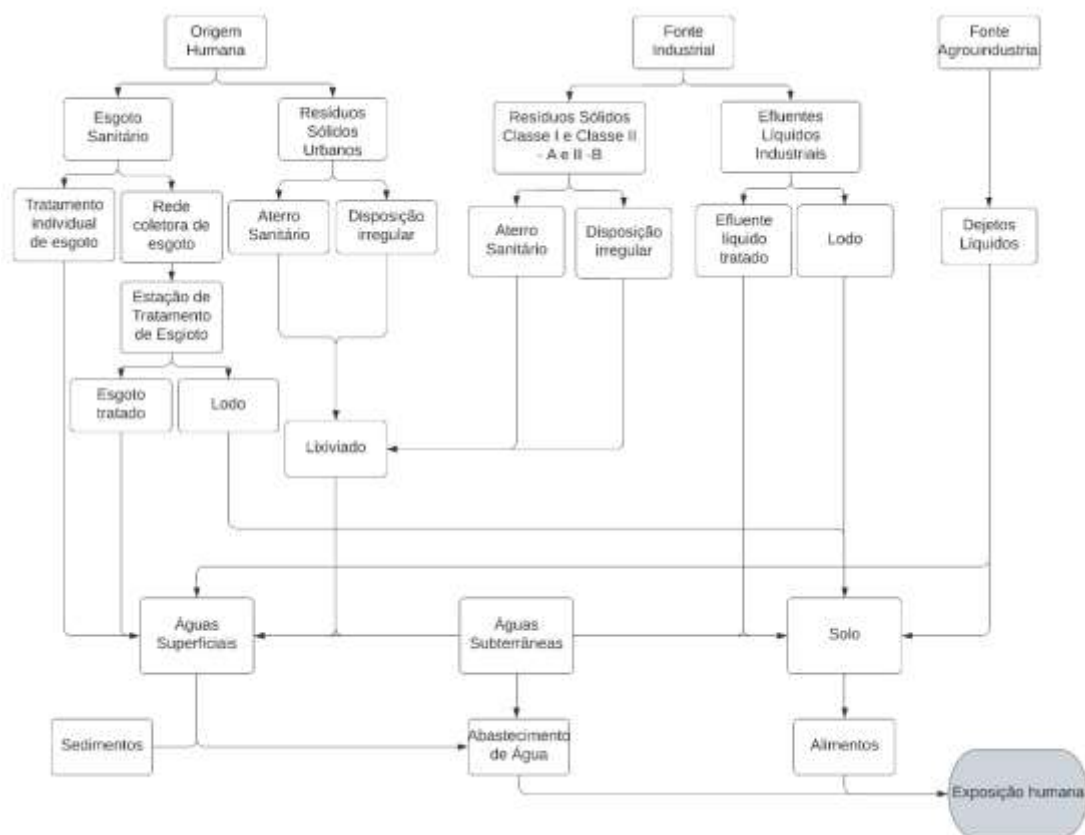
2.1.1 Vias de exposição ambiental aos micropoluentes

Em relação às vias de exposição aos micropoluentes, principalmente o BPA, a transmissão ocorre via oral, cutânea e outros mecanismos. A alimentação é a via mais importante pela qual a população em geral é exposta ao BPA, mas outras formas de exposição, como água potável, poeira do ar, e outras vias, também podem levar à exposição ao BPA (Xing *et al.*, 2022).

Essa exposição é evidenciada pelos diversos estudos que abordam a detecção de BPA na urina de crianças e adultos, em diversos países, considerando a urina como matriz de biomonitoramento (Geens *et al.*, 2012). Como o BPA ingerido no corpo será rapidamente absorvido pelo estômago e intestinos, o metabólito primário ligado ao ácido glicurônico é formado no fígado e então excretado pela urina.

Conforme os estudos realizados no Brasil e no mundo, a exposição humana se dá por consumo de água potável (Sodré; Locatelli; Jardim, 2010, Schmitt, 2021), o que abre possibilidades de discussões quanto à contaminação das matrizes ambientais e as vias de ocorrência e destino do BPA no ambiente. A Figura 1 exemplifica as formas mais discutidas quanto à exposição humana aos micropoluentes em todas as suas classes.

Figura 1 – Vias de exposição humana aos micropoluentes.



Fonte: Adaptado de Schmitt (2021), Lapworth *et al.*, (2012) e Rathi, Kumar e Vo (2021).

Ao considerar a presença de micropoluentes no meio ambiente, Nilsen *et al.* (2019) destacam dois aspectos relevantes: o primeiro refere-se ao crescente consumismo da sociedade que contrasta com falhas dos sistemas municipais de saneamento básico que promovem a depreciação dos recursos hídricos e afetam a saúde da população e; o segundo aspecto está relacionado à evolução das substâncias sintéticas e presença destas no meio ambiente. Tendo em vista o primeiro aspecto citado pelo autor, os serviços de saneamento básico apresentam contrastes entre as regiões do Brasil, assim como para as áreas urbanas e rurais. No ano de 2020, o serviço de coleta de esgoto abrangia 55,0% da população total (114,6 milhões de habitantes). Deste percentual, 63,2% referem-se à população urbana (112,4 milhões habitantes). Do montante coletado, 79,8% recebem tratamento. Nas macrorregiões, o menor índice de tratamento, em relação ao coletado, é registrado no Nordeste, com 76,0% e o maior no Centro-Oeste, com 94,3% (SNIS, 2021).

Os produtos químicos chegam às matrizes ambientais através da população não atendida por serviços de coleta e tratamento de esgoto sanitário, de sistemas

convencionais de tratamento em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), vazamentos em sistemas de coleta de esgotamento e sistemas sépticos (Kumar *et al.*, 2022a).

Tendo em vista que a grande maioria dos contaminantes não são removidos pelos tratamentos convencionais (Ahmad; Eskicioglu, 2019; Luo *et al.*, 2014; Montagner; Jardim, 2011; Rasheed *et al.*, 2019), a fonte mais importante de poluição são as águas residuais municipais e industriais processadas em ETEs nos setores urbano, industrial e agrícola (Gao *et al.*, 2020; Zieliński *et al.*, 2021).

Estudando a remoção de fármacos em Estações de Tratamento de Águas Residuais, Petrie, Barden e Kasprzyk-Hordern (2015) concluíram que os métodos mecânicos e biológicos de tratamento de efluentes são incapazes de eliminar esses micropoluentes. Como resultado, as águas residuais tratadas são lançadas no meio ambiente e importam antibióticos e seus derivados para o meio aquático, além de enriquecer o *pool* genético de microrganismos ambientais com genes de resistência a múltiplas drogas.

Para DEs, como o BPA, estudos demonstram que tratamentos primários em ETEs, como a precipitação química, não favorece a remoção de BPA dos efluentes líquidos. Em ordem crescente de eficiências registradas, os sistemas em lagoas de estabilização (aerada e facultativa) podem alcançar até 58,3% de eficiência, seguido dos filtros biológicos com 66%, sistemas anaeróbios-anóxicos-aeróbios e anóxicos-aeróbios com 69,6% e, por fim, os lodos ativados apresentam eficiências de até 74,6%, sendo um dos principais sistemas biológicos de degradação do BPA (Wang *et al.*, 2019).

Além disso, conforme apresentado na Figura 1, durante o processo de tratamento de esgoto pode ocorrer o transporte desses contaminantes da fase líquida para a fase sólida, na forma de material particulado em suspensão, lodo ou biomassa excedente. Uma das formas de disposição do lodo gerado nas ETEs se dá como fonte de nutrientes para o solo na agricultura, representando uma potencial rota de contaminação por micropoluentes (Clarke; Smith, 2011; Semblante *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016).

Depois que os micropoluentes são liberados para corpos d'águas receptores/ou disposição no solo, as águas superficiais jusantes são potencialmente contaminadas, a depender das propriedades físico-químicas da substância, tais como solubilidade

em água, distribuição sólido-líquido, polaridade e pressão de vapor. Além disso, as condições ambientais como o pH, o conteúdo de matéria orgânica e a precipitação pluviométrica também exercem influência (Patel *et al.*, 2019; Sarmah; Meyer; Boxall, 2006). Devido ao caráter hidrofóbico de alguns grupos, estes tendem a se acumular nos sedimentos, principalmente aqueles com níveis mais elevados de carbono orgânico (Tolosa; Mesa; Alonso-Hernandez, 2014).

Uma preocupação significativa refere-se aos sistemas de abastecimento de água, que representa o contato direto com a população via sistemas de saneamento básico. Comumente são encontradas concentrações de diversas classes de micropoluentes em águas tratadas, o que amplia a complexibilidade, tendo em vista a escassez de padrões de regulamentação com foco na segurança individual, onde as quantidades identificadas que influenciam a saúde humana são debatidas (Rathi; Kumar; Show, 2021; Taheran *et al.*, 2018).

Assim como as ETEs, as Estações de Tratamento de Água (ETAs) convencionais não conseguem remover os micropoluentes através dos processos utilizados (Mukhopadhyay; Duttagupta; Mukherjee, 2022; Padhye *et al.*, 2014).

Isso é evidenciado pela aplicação de tratamentos como filtração seguido de cloração, em que estudos avaliando a remoção de Produtos de Cuidados Pessoais e DEs obtiveram remoções na ordem de 31,0 % para Bisfenol-A, 0,0% para Cafeína, 25,0% para Diclofenaco e 45,9% para Atrazina. Em contrapartida, aplicando processos de ozonização intermediária, o percentual de redução das substâncias aumentou, exceto para a Atrazina (Padhye *et al.*, 2014).

Utilizando processos de coagulação, também amplamente utilizados em ETAs, Lima *et al.* (2014) estudaram a remoção de 7 (sete) micropoluentes (diclofenaco - DCF, sulfametoxazol - SMX, etinilestradiol - EE2, bisfenol-A - BPA, estradiol - E2, estrona - E1 e estriol - E3) em água de baixa e alta turbidez. O tratamento se deu por clarificação em escala de bancada com emprego, separadamente, de dois distintos coagulantes primários (cloreto de polialumínio - PAC e sulfato de alumínio). O uso do PAC se mostrou mais eficiente para remoção dos hormônios, entretanto, as eficiências atingiram no máximo 40% de remoção.

Em contrapartida, os pesquisadores atestam que sistemas compostos por membranas filtrantes, classificadas como Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Microfiltração (MF) e Osmose Reversa (OR) apresentam, de fato, maior capacidade

de reduzir a concentração de micropoluentes em Estações de Tratamento (Werkneh *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2020).

Tratamentos que empregam o processo de adsorção também são dados como opções viáveis para explorar em operações em grande escala para remoção de micropoluentes, assim como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Entretanto, os processos biológicos, apesar de serem considerados ecologicamente corretos e economicamente viáveis, possuem limitações como as condições climáticas e a carga de poluentes (Yadav *et al.*, 2021).

Se faz importante destacar que a contaminação das águas superficiais e subterrâneas se dá por diferentes rotas, principalmente aquelas apresentadas na Figura 1, incluindo descarga direta de águas residuais tratadas ou brutas de estações de tratamento de efluentes industriais (ETEs), hospitais, transbordamento de esgoto/vazamento de esgoto, lixiviado de aterros sanitários, escoamento superficial de áreas agrícolas ou urbanas onde o lodo tratado é disposto no solo como forma de nutrientes e no manejo agrícola com a utilização de defensivos (Kumar *et al.*, 2022b).

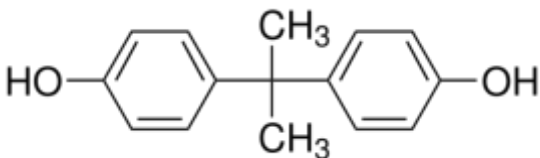
Seguindo o fluxo de contaminação, os Aterros Sanitários de Resíduos Classe I e Classe II são potenciais focos de disseminação dos micropoluentes, considerando a geração de lixiviados (Nika *et al.*, 2020). Principalmente na China, Qi *et al.* (2018) afirmaram que poucas pesquisas são desenvolvidas para detecção de micropoluentes nos lixiviados, sendo que aquelas realizadas por eles foram em locais desenvolvidos. Por exemplo, 13 estudos contemplados na Tabela 1 abrangeram a detecção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs). Como resultado, as concentrações de nove classes de micropoluentes estavam em uma ampla faixa de ocorrência, entre 0,03 (pesticidas organoclorados) a aproximadamente 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (polietoxilatos de alquilfenol, análogo de bisfenol). Enquanto isso, as concentrações de alguns compostos variaram abaixo do limite de detecção (por exemplo, doxiciclina) a aproximadamente 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (bisfenol-A).

Finalmente, é importante ressaltar que a eliminação de micropoluentes em matrizes ambientais, principalmente os ambientes aquáticos, depende de uma maior cobertura dos índices de saneamento básico, bem como mecanismos eficientes em ETEs e ETAs, para que o ciclo dos micropoluentes no ambiente não adentre em contato direto com humanos e animais.

2.1.2 Bisfenol-A

A complexidade da interação dos micropoluentes com o meio depende, entre outros fatores já citados, das características físico-químicas da substância. Conforme descrito no Quadro 1, o Bisfenol – A (2,2-bis (4-hidroxifenil) propano)) é um monômero plástico produzido em larga escala no mundo (Vandenberg *et al.*, 2007), e constitui materiais como resinas epóxi duráveis e plásticos policarbonato transparentes, representando 30% e 65% da produção de BPA, respectivamente, estimada em 10 milhões de toneladas por ano em 2022 (Huelsmann *et al.*, 2020).

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas do Bisfenol-A.

Propriedades	Bisfenol-A
Utilização	Plastificante
Fórmula química	
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Número CAS	80-05-7
Massa molar (g mol ⁻¹)	288
Log K _{ow}	3,32
pKa	10,2
Solubilidade H ₂ O (mg L ⁻¹)	120
Log K _d	2,28

Fonte: Adaptado de Aquino, Brandt e Chernicharo (2013); Cotrim *et al.*, (2016).

Na sua formulação química, o BPA tem dois grandes grupos fenil, bem como dois grupos hidroxila (ou álcool) ricos em elétrons e dois grupos metil. O BPA em sua forma livre é um tanto lipofílico, tendendo a se associar com lipídios. No entanto, através da conjugação, um processo bioquímico que faz uma substância mais solúvel em água, o BPA é um pouco mais hidrofílico (Gupta, 2014).

A sigla Log K_{ow} refere-se ao Coeficiente de Partição octanol/água, importante para ser avaliado entre substâncias e a interação com o meio, uma vez que, está

relacionado com o potencial de bioconcentração. Este coeficiente é utilizado para prever a sorção de um composto na matéria orgânica e serve para identificar se o composto tem caráter hidrofóbico, ou seja, se é propenso à partição à matéria orgânica e, em alguns casos, propenso à partição em organismos vivos (bioacumulação). De forma geral, os compostos com log K_{ow} entre 3,0 e 4,0 são chamados lipofílicos, pois poderão ser atraídos a partículas lipídicas e sólidas, o que ocasiona o seu depósito nos sólidos em suspensão e sedimentos (Aquino; Brandt; Chernicharo, 2013).

Embora o Bisfenol-A apresente solubilidade em água moderadamente elevada (Quadro 1), o valor Log K_{ow} para BPA pode variar entre 2,2 a 3,4, o que, conseqüentemente permite assumir que tal substância apresenta tendência de ser adsorvida pela matéria orgânica, confere a propensão a partição na água, e a taxa de evaporação a partir do solo e da água é baixa (Groshart; Okkerman; Pijnenburg, 2001).

É importante também avaliar que o Log K_d (coeficiente de distribuição sólido-líquido) descreve a partição dos contaminantes entre as fases sólida e líquida. Em geral, valores de log K_d ≤ 2,0 indicam tendência quase nula para a matriz; log K_d entre 2,0 e 2,7 indica baixa tendência para a sorção do composto, enquanto valores superiores a 2,7 demonstram alta tendência do contaminante de sorção (Ternes *et al.*, 2004).

Juntamente com o coeficiente de partição e a hidrofobicidade, é possível entender a distribuição do BPA entre água, material suspenso e sedimento. Essas características devem ser avaliadas para melhorar a eficiência no tratamento de esgoto e água, pois torna-se possível focar em uma fase na qual será mais provável que o contaminante esteja presente (Kramer *et al.*, 2018).

2.1.3 Exposição humana e toxicidade

Nos hábitos diários, os seres humanos são expostos ao BPA, principalmente através de inalação de poeira e contato dérmico. O BPA pode ser encontrado em papel térmico, sulfetos e pesticidas, agentes de curtimento de couro, dispersantes de corantes, aditivos de fibra, dispositivos eletrônicos, mamadeiras infantis, chupetas, em

alguns equipamentos médicos, em selantes dentários, dentre outros compostos (Xing *et al.*, 2022).

Com o passar dos anos, o BPA foi identificado como um Desregulador Endócrino (DE) (Rochester, 2013), podendo interromper a função celular normal e agir como agonista de estrogênios, ou seja, ele imita os hormônios do corpo, o que pode afetar a saúde do ser humano (Liang *et al.*, 2015).

A atuação do BPA nos sistemas endócrino e reprodutivo se dá através de receptores nucleares, receptores de hormônios esteróides não nucleares, receptores órfãos de receptores de hormônios não esteróides e vias enzimáticas envolvidas no metabolismo ou biossíntese de esteróides. O BPA interrompe a função normal do corpo ao se ligar a esses receptores e imitar ou bloquear os efeitos dos hormônios naturais (Kawa *et al.*, 2021).

Essa ação foi investigada em diversos organismos, como por exemplo os peixes-zebra, em que a exposição ao BPA alterou os níveis de genes e hormônios envolvidos na reprodução, desenvolvimento e crescimento desse organismo. Alterações na expressão gênica relacionadas à esteroidogênese e produção de hormônios sexuais foram mais prevalentes em machos do que em fêmeas, sendo que foi detectada a presença da vitelogenina (produzido por fêmeas) nos machos, confirmado a indução à estrogenicidade (Lee; Moon; Ji, 2021).

O mesmo foi observado por Zhao *et al.* (2017), em que o peixe-zebra macho exposto a 500, 1000 ou 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de BPA por 21 dias aumentou significativamente a produção de vitelogenina em 10 - 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Este estudo evidenciou que as concentrações encontradas em matrizes ambientais são capazes de induzir desregulações endócrinas em organismos (Peteffi *et al.*, 2019)

O BPA também é indicado em pesquisas com caráter cancerígeno (Wang; Liu; Liu, 2017). De acordo com Dhimolea *et al.* (2014) a exposição fetal ao BPA desencadeia mudanças no epigenoma da glândula mamária pós-natal e adulta em ratos, alterando os padrões de expressão gênica. Esses eventos podem contribuir para o desenvolvimento de lesões pré-cancerosas e cancerosas que se manifestam durante a vida adulta.

Em humanos, o BPA foi relatado na urina, amostras de sangue e outros fluidos biológicos, como líquido amniótico, líquido neonatal, placenta, sangue do cordão

umbilical e leite materno, o que causa diversas patologias como câncer de mama em fases posteriores da vida (Shivam *et al.*, 2022; Wang; Liu; Liu, 2017).

Xing *et al.* (2022) afirmam que relatórios apresentados pelo *Centers for Disease Control and Prevention* dos EUA, comprovaram a existência de BPA em amostras de urina e sangue de diferentes regiões, sendo que mais de 90% dos americanos têm quantidades mensuráveis de BPA na urina, assim como as crianças suíças testaram positivo para BPA e seus análogos (BPS e BPF) na urina (Lucarini *et al.*, 2020).

O BPA também interage com outros órgãos e sistemas fisiológicos, incluindo o desenvolvimento do sistema nervoso central, o pâncreas endócrino e o sistema imunológico (Rochester, 2013). As alterações no sistema neurológico são abordadas por Hansen *et al.* (2021) em que o estudo realizado sugere que a exposição pré-natal ao BPA favorece os riscos de sintomas de Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade (TDAH) e os Transtornos do Espectro do Autismo (TEA).

Estudos epidemiológicos associam à exposição ao BPA com o aumento da incidência de doenças cardiovasculares, obesidade infantil e diabetes tipo II (Rochester, 2013; Siddique; Zhang; Kubwabo, 2020).

Considerando todos os riscos adversos à saúde, muitos países e áreas emitiram regulamentos para proibir ou restringir o aditivo de BPA na produção de muitos recipientes, incluindo mamadeiras. Para contornar a restrição, os análogos do BPA, como o bisfenol S (BPS) e o bisfenol B (BPB) com estruturas químicas semelhantes às do BPA, estão gradualmente substituindo o BPA em produtos para bebês que são rotulados como *BPA free* (Wang *et al.*, 2021).

Entretanto, os compostos análogos do BPA também têm sido alvo de pesquisas, por causarem efeitos adversos em animais e humanos geralmente semelhantes aos induzidos pelo BPA ou até piores, incluindo Bisfenol-AF (BPAF), Bisfenol F (BPF), Bisfenol S (BPS), Tetra Bromo Bisfenol-A (TBBPA), Bisfenol-AP (BPAP), Bisfenol B (BPB), Bisfenol Z (BPZ) (Wang *et al.*, 2021; Tišler *et al.*, 2016; Usman; Ahmad, 2016).

Os níveis de toxicidade aguda dos análogos ao BPA foram revisados por Liu *et al.* (2021) para *dáfnia magna*. Os BFs mais tóxicos foram BPAP e BPAF, seguidos de BPB, BPA, BPF e BPS. Para o peixe-zebra, o BPP também foi o composto mais tóxico, seguido pelo BPAP, BPAF, BPB, BPA e BPF.

De acordo com os critérios para classificação de toxicidade em “*Rules for Classification and Labeling of Chemicals, Part 28: Perigoso para o Ambiente Aquático*”, o BPP é classificado no Grau I em toxicidade e BPA, BPB, BPF, BPZ, BPAP e BPAF no Grau II. Já, o Sistema de Classificação de *Verhaar*, define o bisfenol-A e seus análogos como pertencentes à categoria de produtos químicos com mecanismo de toxicidade anestésica e o grau de sua toxicidade está relacionado a grupos hidrofóbicos (Ren *et al.*, 2017).

Além da problemática com os análogos ao BPA, outra relação importante com microplásticos foi feita por Barboza *et al.* (2020) que analisaram BPA e seus análogos no músculo e fígado de peixes (*Dicentrarchus labrax*, *Trachurus trachurus*, *Scomber colias*) do Nordeste do Oceano Atlântico. Peixes com microplásticos apresentaram concentrações significativamente maiores de bisfenóis do que peixes onde não foram encontrados microplásticos, sugerindo uma relação entre estes e contaminação por bisfenol em peixes. Sendo assim, os autores concluíram que após serem ingeridos e/ou absorvidos por outros processos, os microplásticos podem ter liberado bisfenóis para os peixes, o que pode ter levado ao seu acúmulo nos tecidos internos.

2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES

O termo "remoção geral" se refere a todas as perdas de compostos de origem poluente da fase aquosa, que determinado tratamento pode promover. Na perspectiva dos micropoluentes, as pesquisas dos últimos anos se concentraram no uso de processos de mudança de fase, incluindo adsorção em diferentes matrizes sólidas e processos de membrana, seguidos de tratamento biológico e processos de oxidação avançados (Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017; shah *et al.*, 2020).

No processo de transferência de fases, os poluentes são transferidos de uma fase para outra, sem que este seja degradado. Por esse método, utilizam-se processos de adsorção ou separação por membrana, como a ultrafiltração, nanofiltração e a osmose reversa (Souza, 2016).

O uso de membranas para o tratamento de águas é considerado um processo vantajoso por não ser necessário o uso de produtos químicos. Além disso, os sistemas de separação por membranas apresentam grande potencial e aplicabilidade para a recuperação de substâncias de valor agregado de efluentes para a indústria agrícola,

química e de consumo, para uso mais sustentável dos recursos naturais (Deemter *et al.*, 2022). Em contrapartida, elas apresentam desvantagem no seu alto custo energético e de material e, a depender do material, pode ocorrer a retenção apenas de moléculas maiores e também a probabilidade de incrustação da membrana (Alkhatib; Ayari; Hawari, 2021; Deemter *et al.*, 2022).

Na remoção de Bisfenol-A, foram estudadas soluções modelo usando nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO). As membranas à base de poliamida apresentaram desempenho muito melhor do que a membrana de acetato de celulose para remoção de BPA. Uma rejeição quase completa ($\geq 98\%$) para BPA foi obtida com três membranas RO baseadas em poliamida (Yüksel; Kabay; Yüksel, 2013).

Os sistemas híbridos que combinam o processo de lodo ativado e os processos físicos como ultrafiltração, osmose reversa e radiação gama são considerados as tecnologias mais econômicas e com melhor remoção de vestígios de poluentes orgânicos. O sistema híbrido de Biorreator de Membranas (MBR) acoplado com oxidação UV, carvão ativado e ultrassom e ozonização seguida de ultrassom, degradou completamente alguns micropoluentes e diversas classes de fármacos (Dhangar; Kumar, 2020b).

Os sistemas biológicos aparecem como solução em processos combinados com tratamentos físico-químicos, uma vez que as estruturas complexas dos micropoluentes e a toxicidade os tornam resistentes à atividade microbiana (Rathi; Kumar; Show, 2021; Saidulu *et al.*, 2021).

Outro processo amplamente investigado em pesquisas na remoção de micropoluentes diz respeito aos Processos Oxidativos Avançados (POAs), em que podem ser citados os Fotoquímicos (incluindo sistemas com H_2O_2/UV , O_3 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (incluindo sistemas com US, O_3/US , H_2O_2/US , Fotocatálise/US, Sono-Fenton) e Eletroquímicos (incluindo sistemas com Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton) (Dhangar; Kumar, 2020b; Rizzo *et al.*, 2019).

Entre os processos citados, a ozonização é o principal tratamento utilizado para melhorar a biodegradabilidade em ETEs. Em geral, quase todos os tipos de micropoluentes (1-H-benzotriazol (BZ), N-dietil-m-toluamida (DEET ou DT), clorofeno (CP), 3-metilindol (ML) e nortriptilina HCl (NH)) estudados por Acero *et al.*, (2015)

foram efetivamente removidos (90-100%) usando ozônio, cloro, O_3/H_2O_2 , radiação ultravioleta (UV) ou UV/ H_2O_2 aplicado seguido de um processo de nanofiltração.

Contudo, o processo de ozonização pode resultar na formação de produtos de oxidação/desinfecção (por exemplo, N-nitrosodimetilamina (NDMA) e bromato. Wang e Chen (2020) estudaram os procedimentos de ozonização catalítica frente aos poluentes orgânicos mas, subprodutos tóxicos foram produzidos durante o processo, sendo que estes podem ocasionar graves danos à saúde humana e ao ecossistema.

Nos distintos processos de tratamento, existe variação substancial nas eficiências de remoção dos contaminantes devido às diferenças nas condições de operação das ETEs, alta diversidade estrutural e variabilidade nas propriedades físico-químicas dos contaminantes (Marson *et al.*, 2022; Montagner; Vidal; Acayaba, 2017). A exemplo disso, foi relatado que a remoção do BPA é dependente da temperatura mais elevada para promover sua degradação, evidenciada por estudos realizados no verão (Yu; Wu; Chang, 2013). O mesmo foi confirmado por Nie *et al.* (2012), que investigaram a variação sazonal de Disruptores Endócrinos (DEs) em efluentes do processo anaeróbico/anóxico/óxico de uma ETE municipal. A remoção de BPA no inverno foi de apenas 44%, enquanto no verão foi de 99%.

Em termos de unanimidade quanto às tecnologias viáveis, os POAs e o tratamento por adsorção se mostram promissores do ponto de vista econômico e técnico para a modernização das ETEs. Ambas as tecnologias estão sendo amplamente utilizadas em grande escala, especialmente em países desenvolvidos como a Suíça, que regulamenta a remoção de micropoluentes em áreas residuais urbanas (Rizzo *et al.*, 2019).

Continuando os estudos sobre remoção de micropoluentes em matrizes ambientais, na sequência são apresentados os processos de tratamento por adsorção. Estes serão abordados com maior ênfase neste trabalho, tendo em vista os objetivos desta dissertação.

2.2.1 Processos adsortivos

Atualmente, a adsorção de um soluto (adsorbato) em um sólido (adsorvente) é certamente uma técnica útil para tratar diferentes tipos de águas contaminadas e, portanto, é aplicada em um grande número de trabalhos publicados (Tran *et al.*, 2021).

A adsorção consiste em um fenômeno físico-químico de transferência de massa em que uma substância presente na fase fluida (líquida ou gasosa) é adsorvida ou acumulada na superfície de uma fase sólida. As espécies dissolvidas podem ser transportadas por difusão nos poros do adsorvente e/ ou adsorvidas em sua superfície interna (Ruthven, 1984).

Uma vez que as substâncias são adsorvidas, estas se fixam à superfície externa do adsorvente. Logo, quanto maior for esta área superficial por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Nesta conjuntura, a necessidade de adsorventes sólidos com partículas porosas (Ruthven, 1984).

As forças envolvidas na adsorção são classificadas quanto à sua intensidade, envolvendo processos físicos e químicos. Na adsorção química, chamada de quimissorção, ocorre a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química com maior estabilidade do que a interação entre as forças físicas. Neste caso, a adsorção física é denominada por fisissorção, onde a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de *Van der Waalls*, que são similares às forças de coesão molecular (Nascimento *et al.*, 2014).

A distinção dos mecanismos pelos quais ocorrem a adsorção química e a adsorção física nem sempre é clara (Adamson; Gast, 1997). Contudo, existem alguns fatores que ajudam na distinção entre os dois mecanismos, conforme apresentado no Quadro 2. A velocidade de adsorção, apesar de descrita entre as distinções dos processos, não deve ser considerada como um bom critério (Nascimento *et al.*, 2014).

Quadro 2 – Sumarização das distinções entre a Adsorção Química e Adsorção Física.

	Quimissorção	Fisissorção
Local de ocorrência da adsorção	Altamente Específica, logo ocorre apenas nos sítios ativos.	Inespecífica, pode ocorrer em toda a superfície adsorvente.
- ΔH_{ads} (Calor de adsorção)	Termodinamicamente, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol.	Termodinamicamente, o calor envolvido está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização.
Velocidade	A velocidade da adsorção pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada.	A velocidade da adsorção é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.
Número de Camadas	Monocamada	Multicamadas

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al* (2014) e Ruthven (1984).

Dentre as peculiaridades dos processos de adsorção química e física, existem fatores interferentes na eficiência do processo, que estão intimamente relacionados à capacidade do adsorvente em remover os contaminantes. Fatores como: pH, temperatura, natureza e concentração da substância adsorvida, natureza e estado físico do adsorvente e do fluido em contato com o adsorvente, bem como nas condições de operação empregadas (Costa *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2014).

As características do adsorvente que são importantes para o processo incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (Nascimento *et al.*, 2014).

Para o entendimento dos dados experimentais correspondentes, parâmetros termodinâmicos relacionados a o processo de adsorção são de interesse. Estudos de

processos descontínuos cinéticos e isotérmicos são extremamente necessários devido à configuração simples para estimar o tempo de equilíbrio e quantificar a capacidade total de um adsorvente em sequestrar o adsorbato de uma fase aquosa, sob certas condições (Mazur *et al.*, 2018).

Assim sendo, é comum a literatura abordar os processos de cinética e isotermas, para a compreensão do processo adsorptivo como um todo.

2.2.1.1 Isotermas de Adsorção

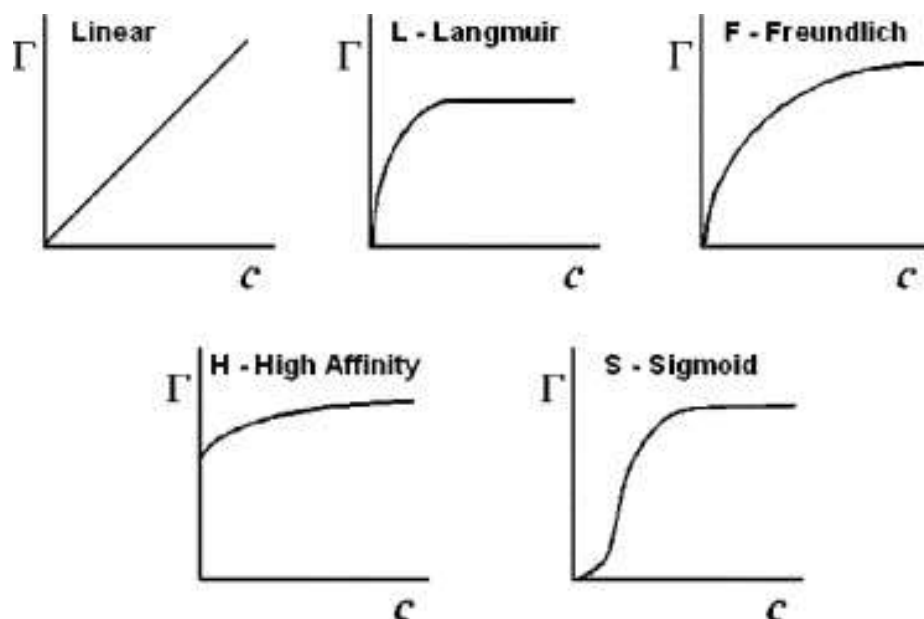
Com o intuito de explorar adsorventes alternativos no acesso a um sistema de adsorção ideal, é essencial estabelecer a correlação de equilíbrio de adsorção mais apropriada, que é indispensável para a previsão confiável dos parâmetros de adsorção e comparação quantitativa do comportamento do adsorvente para diferentes adsorventes convencionais. Nessa perspectiva, as relações de equilíbrio, geralmente conhecidas como isotermas de adsorção, descrevem como os poluentes interagem com os materiais adsorventes e, portanto, são críticas para a otimização das vias do mecanismo de adsorção, expressão das propriedades e capacidades da superfície dos adsorventes (Foo; Hameed, 2010).

Em geral, uma isoterma de adsorção é uma curva inestimável descrevendo o fenômeno que rege a retenção ou mobilidade de uma substância do meio aquoso ou ambientes aquáticos para uma fase sólida a uma temperatura constante e pH (Ghiaci *et al.*, 2004; Vasanth Kumar; Sivanesan, 2007).

Normalmente, a correlação matemática, que constitui um papel importante para a análise de modelagem, projeto operacional e prática aplicável dos sistemas de adsorção, é geralmente representado expressando graficamente a fase sólida contra sua concentração residual (Ncibi, 2008).

Segundo Moreno-Castilla (2004), existem diferentes tipos de isotermas, descritas por modelos matemáticos e evidenciadas através das curvas demonstradas na Figura 2.

Figura 2 – Isotermas de adsorção mais comuns.



Fonte: Moreno-Castilla (2004)

As Isotermas lineares não são comuns na adsorção em carbonos, mas são encontradas na parte inicial de todas as isotermas em superfícies homogêneas. O tipo Langmuir (L) ocorre com frequência, indica a adsorção em superfícies porosas, nas quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato. O tipo F (Freundlich), típico para superfícies heterogêneas, talvez seja o mais comum. As isotermas de alta afinidade são caracterizadas por uma subida inicial muito acentuada, seguida por um pseudo-platô. As isotermas sigmóides são obtidas com superfícies homogêneas (Moreno-Castilla, 2004).

A descrição das isotermas de adsorção são dadas por modelos de adsorção que não são totalmente sólidos teoricamente, mas são semi-empíricos. No entanto, estes modelos estão relacionados a um processo de equilíbrio líquido-sólido. Embora a existência de um estado de equilíbrio químico (no sentido termodinâmico, ou seja, um processo reversível) nem sempre seja comprovada, pelo menos um estado de pseudoequilíbrio é frequentemente evidenciada por estudos cinéticos preliminares (Tran *et al.*, 2021).

O procedimento experimental para fornecer dados aos modelos matemáticos é bastante simples, ou seja, basta colocar diferentes massas do adsorvente em contato com a solução contendo o componente a ser adsorvido até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q em mg g^{-1}). Os gráficos obtidos são as isotermas

e podem apresentar-se de várias formas como as apresentas acima, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Perry, 1998).

Considerando os estudos existentes com adsorção de micropoluentes e, especificamente o Bisfenol-A (Tabela 2), percebe-se que os modelos tradicionais (Langmuir e Freundlich) são os mais aplicados e adequados para os sistemas. Um total de 12 (doze) estudos foram avaliados e cerca de 67% destes aplicaram o modelo de Isoterma de Langmuir para a remoção de BPA. Os demais tratavam-se de modelos de Isotermas de Freundlich (41,67%) e Temkin (8,4%).

Neste sentido, neste trabalho serão abordados somente os modelos destacados na sequência.

Tabela 2 – Modelos de Isotérmicos utilizados nos estudos de adsorção para micropoluentes.

Microcontaminante	Adsorvente	Modelo de Isoterma	Referências
Bisfenol-A	Nanotubos de Carbono	Isoterma de Langmuir	Al-Musawi <i>et al.</i> , (2022)
Bisfenol-A	Palha de trigo pré-carbonizada	Isoterma de Langmuir	Shi <i>et al.</i> , (2022)
Bisfenol-A	Biocarvão de pinha	Isoterma de Langmuir	Gurav <i>et al.</i> , (2022)
Bisfenol-A	Fe/N-biocarvão	Isotermas de Langmuir e Freundlich	Xu <i>et al.</i> , (2022)
Bisfenol-A	Argila organofílica	Isoterma de Freundlich	Farias; Silva e Vieira (2022)
Bisfenol-A	Biocarvão mineral	Isoterma de Freundlich	Zhao <i>et al.</i> , (2021)

Microcontaminante	Adsorvente	Modelo de Isoterma	Referências
Bisfenol-A	Carvão ativado, xerogel de carbono, fibras de carbono, carbonos modelados, carbonos derivados de polímeros e nanotubos de carbono	Isoterma de Langmuir (Sítios-duplos)	Hernández-Abreu <i>et al.</i> , (2020)
Bisfenol-A	Fibras de carvão ativado	Isoterma de Langmuir	Srivastava <i>et al.</i> , (2020)
Bisfenol-A	Bentonita	Isoterma de Langmuir	Men <i>et al.</i> , (2020)
Bisfenol-A	Biomassa de <i>Tithonia diversifolia</i>	Isoterma de Langmuir	Supong <i>et al.</i> , (2019)
Bisfenol-A	Cinza de casca de arroz	Isoterma de Temkin e Freundlich	Sudhakar, Mall e Srivastava, (2016)
Bisfenol-A	Turfa, casca de arroz, bagaço e serragem	Isoterma de Freundlich	Zhou, Lu e Lu, (2012)
Bisfenol-S	Carvão ativado em Pó	Isoterma de Freundlich	Couto <i>et al.</i> , (2020)

Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.1.1.1 Modelo isotérmico de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Este modelo empírico assume adsorção monocamada, só podendo ocorrer em um número finito (fixo) de sítios localizados e definidos, que são idênticos e equivalentes, sem interação lateral e impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas, mesmo em sítios adjacentes. Em sua

derivação, a isoterma de Langmuir refere-se à adsorção homogênea, em que cada molécula possui entalpias e energia de ativação de sorção constantes (todos os sítios possuem afinidade igual pelo adsorbato) (Nascimento *et al.*, 2014).

A isoterma de adsorção de Langmuir é definida a partir da seguinte expressão (Equação 1):

$$Q_e = \frac{Q_0 * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

Q_0 : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L : constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg⁻¹);

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹).

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional ou comumente chamado de fator de separação (R_L), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de Q_0 e K_L , dada pela Equação 2:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad \text{Equação 2}$$

Quando o adsorbato prefere a fase sólida à líquida, a adsorção é dita como favorável ($0 < R_L < 1$); Quando $R_L > 1$ há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida, e a adsorção é desfavorável. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear, e quando $R_L = 0$ a isoterma é reversível.

2.2.1.1.2 Modelo isotérmico de Freundlich

A isoterma de *Freundlich* é a primeira relação conhecida que descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção multicamada, com distribuição não uniforme do calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea (Adamson; Gast, 1997). A Equação 3 apresenta o modelo:

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em mg g^{-1} ;

K_F : capacidade de adsorção, expressa em $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$;

C_e : concentração do adsorbato em equilíbrio, expressa em mg L^{-1} .

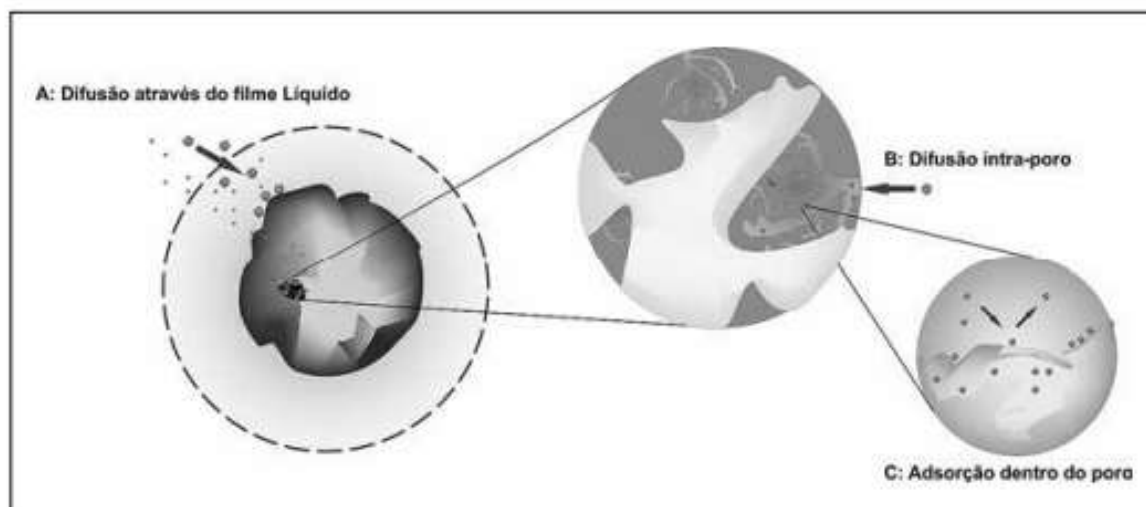
O expoente n fornece a indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (Nascimento et al., 2014).

2.2.1.2 Cinética de Adsorção

A cinética do processo de adsorção é dada pela taxa de remoção do adsorbato em relação ao tempo. Ou seja, envolve a velocidade de transferência de massa dos contaminantes contidos no meio líquido, até o interior da partícula do adsorvente, que deverão migrar através dos microporos até regiões internas da partícula. Autores como Nascimento *et al.*, (2014), Weber e Smith (1987) e Baup *et al.*, (2000) estabeleceram 3 (três) mecanismos para ocorrência da cinética de adsorção, citado abaixo e elucidado na Figura 3.

- a) Transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
- b) Difusão no poro: envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros;
- c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Figura 3 – Mecanismos da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento et al., (2014).

Essas etapas são terminantemente influenciadas por condições externas de operação do sistema de adsorção. Por exemplo, a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Assim como a velocidade do processo pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (Nascimento *et al.*, 2014).

Segundo Gupta (2006), existem diferentes modelos matemáticos nos quais se pode ajustar os dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados, tem-se o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudosegunda ordem, que serão abordados a seguir.

2.2.1.2.1 Cinética de Pseudo-primeira ordem (Lagergren)

O modelo de cinética de pseudo-primeira ordem é também chamado de *Lagergren*, em razão do autor que propôs a equação da velocidade de adsorção em 1898. A Equação 4 foi desenvolvida para a adsorção em sistemas líquidos-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido (Ho, 2004).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Após a integração da Equação 4 e aplicando-se condições de $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ obtém-se a Equação 5:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 5}$$

Para obter a cinética de adsorção pseudo-primeira ordem constroem-se um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , sendo que o valor obtido através do coeficiente angular do gráfico representa o valor da constante da taxa de adsorção k_1 .

2.2.1.2.2 Cinética de Pseudo-segunda ordem

Devido às dificuldades de determinar o q_e previamente para utilizar o modelo da pseudo-primeira ordem, Petroni (2004) recomendou a utilização do modelo de Pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho e Mckay (1999). Semelhante ao modelo de Lagergren, a equação também é baseada na capacidade de adsorção da fase sólida. Entretanto, este modelo prevê o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção. Assim, a equação Pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Do mesmo modo que na equação da pseudo-primeira ordem, integra-se a Equação 6, obtendo-se a Equação 7:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + k_2 t \quad \text{Equação 7}$$

A Equação 7 pode ainda ser linearizada, como apresenta a Equação 8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 8}$$

Nascimento et al., (2014) descrevem que os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

2.2.2 Remoção de Micropoluentes por Adsorção

A capacidade de conversão de fases (por exemplo, fase aquosa) para outra (por exemplo, fase sólida) é designada como tecnologias de mudança de fase (Dhangar; Kumar, 2020a). A Adsorção é, em geral, a retenção de uma substância disponível da fase aquosa, seja apenas na superfície de um material sorvente ou dentro do poro interno do material (fase sólida) (Katsigiannis *et al.*, 2015).

Recentemente, pesquisadores têm se concentrado no uso de técnicas de adsorção para remover micropoluentes em matrizes líquidas. Um dos métodos mais usados para remover micropoluentes da água é a adsorção por carvão ativado. O carvão ativado tem muitas características estruturais e morfológicas que lhes conferem excelentes propriedades adsorventes, como uma grande área de superfície específica, alta porosidade e química de superfície reativa (Fard *et al.*, 2017b; Kozyatnyk *et al.*, 2021).

A remoção de micropoluentes por carvão ativado tem apresentado resultados promissores, principalmente para classes de Disruptores Endócrinos como Bisfenol-A (BPA) e Triclosan (TCS) e Anti-inflamatórios como Ibuprofeno (IBU), Naproxeno (NPX) e Cetoprofeno (KFN). Em uma coluna de carvão ativado com velocidade superficial de 3,1 m/h, as taxas de remoção no 5º dia de operação contínua foram de 74,7% para

BPA, 86,7% para TCS, 57,4% para IBU, 65,6% para NPX e 61,4% para KFN para uma profundidade de leito de 8 cm, enquanto a remoção praticamente completa foi alcançada para todos os compostos alvo para uma profundidade de leito de 16 cm (Katsigiannis *et al.*, 2015).

A aplicação do carvão ativado também apresenta altas eficiências em escala real, em ETEs com tratamento avançado. Um estudo realizado por Guilloso *et al.* (2019) em uma ETE determinou a remoção de 48 micropoluentes orgânicos, de classes dos herbicidas, hormônios e antibióticos. Os micropoluentes foram removidos em proporções de 20 a 99% por carvão ativado, entretanto, não alcançaram a remoção necessária para o atendimento das normas da Suíça, por exemplo.

Resultados semelhantes foram encontrados por Evers *et al.* (2022) que investigou a redução de 13 micropoluentes orgânicos em uma ETE municipal, com diferentes dosagens de carvão ativado. Ao dosar Carvão Ativado em Pó (PAC) simultaneamente na zona de nitrificação, Bisfenol-A (BPA), os benzotriazóis (BTRs), metformina (METF) e metoprolol (METO) foram reduzidos em mais de 80% na dose de 20 mg L⁻¹.

No entanto, o custo do carvão ativado e a perda de eficiência de adsorção após regeneração do carvão ativado esgotado limitaram seu uso no tratamento de águas residuais de efluentes. Embora o carvão ativado seja o adsorvente mais utilizado para esse fim devido às suas características potenciais, os problemas associados a ele tornam o carvão ativado um adsorvente um tanto desvantajoso (Soltani *et al.*, 2015).

Assim, inúmeros biossorventes são estudados como materiais alternativos, assim como como argilas, zeólitas e minerais de argila, nanomateriais, grafeno, polímeros impressos, adsorventes compostos e materiais residuais da construção civil (Fard *et al.*, 2017a; Almeida *et al.*, 2022; Choi; Kan, 2019; Zhou *et al.*, 2019).

A eficiência de remoção de antibióticos da água e efluentes por diferentes adsorventes foi avaliada examinando seus valores de coeficiente de adsorção (K_d). Para sulfametoxazol os diferentes adsorventes seguiram a tendência: biochar (BC) > nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) > grafite = minerais argilosos. Já, para a tetraciclina os materiais adsorventes seguiram a tendência: nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) > grafite > MWCNT = carvão ativado (AC) > bentonita = substância húmica = minerais argilosos (Ahmed *et al.*, 2015).

Quanto aos adsorventes sintéticos, os nanotubos de carbono têm demonstrado alta capacidade de adsorção potencial na remoção de uma gama diversificada de DEs e PPCPs, presumivelmente devido à sua forma fibrosa com alta razão de aspecto, proporcionando uma grande área de superfície externa que pode ser facilmente acessada por DEs e PPCPs (Jung *et al.*, 2015). Os nanotubos de carbono foram testados em lixiviados novos e antigos de aterro sanitário, para a remoção de Bisfenol-A (BPA) e 17 α -etinilestradiol (EE2), sob condições distintas de pH. No geral, uma fração maior de EE2 foi removida em comparação com BPA, consistente com seu maior valor de log K_{ow}. A remoção total de BPA e EE2 diminuiu em soluções de lixiviado mais antigas, tal como um aumento no pH de 3,5 para 11 diminuiu a adsorção de BPA em 22% no lixiviado jovem e em 10% no lixiviado velho, tendo em vista a complexidade de substâncias presentes em lixiviados antigos (Joseph *et al.* 2013).

O uso de materiais biossorventes possui diversas vantagens sobre adsorventes tradicionais pois, demanda baixo investimento, é abundante na natureza e requer pouco tratamento. No grupo dos biossorventes mais utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos de águas residuais estão os resíduos agrícolas, biomassa microbiana, turfa, quitina, quitosana (CTS), *biochar*, entre outros (Cardoso; Vitali, 2021) .

O material residual da extração de óleo de Macaúba por exemplo, apresentou resultados semelhantes aos adsorventes convencionais para a adsorção de BPA, Etinilestradiol e Amoxicilina em efluentes líquidos (Moura; Rios; Galvão, 2018), tal como a cinza da casca de arroz que foi comparada com Carvão Ativado Granular (CAG). Em condições otimizadas, a eficiência de remoção de BPA em RHA e GAC foi de 73,2% e 94%, respectivamente (Sudhakar; Mall; Srivastava, 2015).

O *biochar* (biocarvão) é um adsorvente rico em carbono, obtido quando a biomassa sofre decomposição térmica em condições limitadas de oxigênio (Andrade, 2018). Este pode ser produzido a partir de resíduos agrícolas (por exemplo, palha, serragem e sabugo de milho) e resíduos orgânicos (por exemplo, esterco animal e lodo) (Yu *et al.*, 2022). Um *Biochar* derivado de palha de trigo apresentou capacidade máxima de adsorção do BPA de 909,10 mg g⁻¹, que é maior do que demais adsorventes, como o grafeno e carvão ativado comercial, por exemplo (Shi *et al.*, 2022).

Ainda em tempo, outro exemplo de biossorvente da classe de resíduos agrícolas diz respeito à cinza da casca de arroz (CCA), gerada a partir do processo de queima de casca de arroz para aproveitamento energético. A CCA já foi estudada como adsorvente de metais pesados, hidrocarbonetos, corantes artificiais, desreguladores endócrinos e demais poluentes orgânicos persistentes, com resultados que indicam a sua utilização potencial em processos de tratamento (Azadi; Saadat; Karimi-Jashni, 2018; Kieling, 2016; Priya *et al.*, 2022; Sudhakar; Mall; Srivastava, 2016; Xiang *et al.*, 2018; Zhou; Lu; Lu, 2012).

Portanto, conhecendo os estudos vantajosos da utilização da CCA como adsorvente e a importância do reaproveitamento de resíduos para uma economia circular, essa biomassa será utilizada neste trabalho com o intuito de avaliar sua capacidade adsorvente para o Bisfenol-A.

2.2.3 Cinza da Casca de Arroz

O arroz é um dos alimentos mais relevantes para a alimentação humana, produzido em larga escala mundialmente (Shamsollahi; Partovinia, 2019). O Brasil é um grande produtor de arroz, totalizando uma produção anual de aproximadamente 11 milhões de toneladas, sendo o Rio Grande do Sul, o maior produtor do país, com 68,1% de participação no total nacional (CONAB, 2022; IBGE, 2019).

Durante a fase de classificação e beneficiamento da indústria arroseira, há geração da casca que envolve os grãos, sendo considerada um resíduo agroindustrial, com quantidades estimadas em 20-23% a cada tonelada de arroz produzido (Kumar; Bandyopadhyay, 2006; Pouey, 2006).

Por possuir elevado poder calorífico, a casca de arroz é utilizada como combustível das caldeiras nos processos de secagem e parboilização do arroz. A energia obtida pela queima da casca de arroz é uma alternativa tecnológica, econômica e ecológica porque possibilita a redução da demanda de energia de hidrelétricas e minimiza impactos ambientais (Lacks, 2018).

Atualmente, as empresas beneficiadoras de arroz são as principais consumidoras da casca como combustível para a secagem e parboilização do cereal. Como se trata, geralmente, de empresas de pequeno porte, não possuem processos para aproveitamento e descarte adequados das cinzas produzidas (Tashima *et al.*,

2012) que, conforme apresenta a Tabela 3, tem potencial de geração em grande escala anualmente.

Tabela 3 – Produção anual estimada de CCA – Ano Base 2022.

Quantitativos de geração	
Produção de Arroz em casca no RS ¹ (toneladas)	11,0 milhões
Geração de casca de arroz no beneficiamento ² (toneladas)	2,53 milhões
Geração de cinza de casca de arroz na queima de casca ³ (toneladas)	506 mil

Fontes: ¹ CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento (2022). ² Kumar; Bandyopadhyay (2006); Pouey (2006). ³ Rêgo (2001): na combustão 20% da casca é convertida em cinza.

As Cinzas da Casca de Arroz (CCA) têm altos níveis residuais de carbono e sílica, apresentando riscos de acúmulo de cinzas nos leitos dos rios, alterando o pH do solo e as características gerais do solo e da água (Foletto *et al.*, 2005).

Como uma opção de reaproveitamento e valorização da CCA, nas últimas duas décadas, esta tem sido amplamente utilizada em vários campos para a fabricação de diferentes silicatos, zeólitas, catalisadores, nanocompósitos, cimento, materiais de construção leves, isolantes e adsorventes, em razão do elevado teor de sílica amorfa (85-95%)(Hossain; Mathur; Roy, 2018).

A CCA é um material leve, volumoso e altamente poroso. É formado essencialmente por silício (como sílica – SiO₂), carbono residual (C), potássio (K) e fósforo (P) (Armesto *et al.*, 2002). Ainda, podem apresentar elementos traço como cloro (Cl), sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), a depender de aspectos geográficos e ano-safra (Della; Kühn; Hotza, 2002; Kulkarni; Siddeswarappa, 2022).

Autores afirmam que, via de regra, a sílica obtida a partir de CCA é altamente porosa e, portanto, possui grande área superficial, devido às características intrínsecas da CCA, que são características vantajosas do ponto de vista dos processos adsorptivos (Fernandes *et al.*, 2016).

Entretanto, a área superficial e a porosidades são características que dependem fortemente dos processos de combustão da casca de arroz, quer seja relacionado ao tempo, quer seja relacionado à temperatura. Tashima *et al.*, (2012) descrevem que a influência do tempo e da temperatura de combustão está relacionada com a morfologia da sílica presente no material, visto que

independentemente do tipo de processo aplicado, a quantidade de sílica varia de 74 a 97%. Desta forma, a temperatura e o tempo de combustão são importantes fatores que também definem o teor de sílica amorfa e/ou cristalina, presente na cinza.

A combustão gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado (processo artesanal a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado com ou sem controle da temperatura), como do tempo e da temperatura de queima. A queima em condições controladas (temperatura máxima de 1000 °C), ao atingir 800 °C com um patamar de queima de duas horas, gera cinza residual constituída de sílica em forma cristalina de quartzo. Para temperaturas no intervalo de 450 a 700 °C, com patamar de três a quatro horas, obteve-se sílica no estado amorfo (Ferro; Silva; Wiebeck, 2007).

Não há consenso entre as literaturas quanto às temperaturas de combustão, principalmente para que se atinja sílica no estado amorfo, entretanto, Cordeiro (2009) afirma que pode ser estabelecido uma temperatura de 700 °C, ao avaliar a opinião de diversos autores. Rodrigues (2004) considera que, avaliando o mesmo intervalo de tempo, em temperaturas mais baixas (400 – 600°C), predomina a fase amorfa e o diâmetro médio permanece constante com o aumento da temperatura, enquanto a área superficial específica aumenta devido à destruição do silanol (uma das formas de ligação da sílica). Com o aumento da temperatura (600 - 900°C), observa-se que o diâmetro médio aumenta, e a área superficial específica diminui devido ao colapso da microporosidade superficial das partículas de CCA e da coalescência destas irregularidades formando a rede de poros.

2.2.3.1 Adsorção de Micropoluentes por CCA

As características mais procuradas num adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será ótimo em todos estes aspectos. Desta forma, muitos materiais de baixo custo têm sido estudados devido às suas vantagens econômicas (Cossich, 2000).

A CCA possui como características a insolubilidade em água, estabilidade química, alta resistência mecânica e uma estrutura granular e porosa, apresentando-

se como um possível material adsorvente (Alver; Metin; Brouers, 2020; Rocha *et al.*, 2020; Soltani *et al.*, 2015).

O uso da CCA como material adsorvente foi estudada, principalmente, para remoção de metais pesados em matrizes aquosas, podendo alcançar remoções de até 87,12%, 88,63% e 99,28% para íons metálicos como Cr, Pb e Zn, respectivamente. A máxima eficiência de adsorção foi obtida em pH 6,0, 1 h de duração do contato, a dosagem de casca de arroz foi de 2,5 g L⁻¹ e temperatura de 30°C para 25 mg L⁻¹ de soluções de íons metálicos (Priya *et al.*, 2022).

A remoção por adsorção em lote de íons Cr (VI) de soluções aquosas em cinzas de casca de arroz foi investigada sob diferentes condições. As condições mais favoráveis para remover Cr (VI) de soluções aquosas via adsorção em cinzas de casca de arroz foram pH 2, nível de dosagem de adsorvente de 15 g L⁻¹ na faixa de concentração 25-200 mg L⁻¹, intervalo de temperatura 10–30 °C e tempo de contato 30–120 min. A porcentagem de remoção de íons Cr (VI) na concentração inicial de 50 mg L⁻¹ mesmo a 30 °C foi de 98,46%. A cinética do processo de adsorção foi descrita usando sete equações cinéticas diferentes. Os dados cinéticos de sorção apresentaram boa concordância com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem em todas as temperaturas e concentrações iniciais estudadas (Georgieva *et al.*, 2015).

Outras substâncias amplamente estudadas nos processos adsorptivos por CCA são os hidrocarbonetos, como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). Os resultados de remoção do BTEX em águas subterrâneas obtiveram remoções superiores à 90% em filtro de adsorção misto (50% cinza de casca de arroz e 50% carvão ativado) (Caetano *et al.*, 2017; Gomes; *et al.*, 2016; Caetano *et al.*, 2018).

Han *et al.* (2022) utilizaram a CCA como fonte de silício para síntese de aerogéis compostos à base de sílica hidrofóbica. Os aerogéis compostos hidrofóbicos de alginato de sódio-sílica mostraram excelente capacidade de absorção de solvente orgânico, sendo um material ecologicamente correto e de baixo custo.

Shamsollahi e Partovinia (2019) compilaram mais de 70 trabalhos de pesquisa relacionados à adsorção de metais pesados, poluentes orgânicos e corantes pela casca de arroz. Os resultados mostraram que a casca de arroz é mais eficaz devido à grande quantidade de sua produção em comparação com outros adsorventes.

Cerca de 16 estudos avaliados por Shamsollahi e Partovinia (2019) tratavam da remoção de corantes. O mesmo foi analisado por Hummadi, Luo e He (2022),

sendo o azul de metileno um dos principais corantes removidos por CCA (Akbar Ali *et al.*, 2020; Costa; Paranhos, 2019).

No contexto dos micropoluentes, os estudos de remoção por CCA são escassos. Sudhakar, Mall e Srivastava (2016) exploraram a possibilidade do uso de CCA como adsorvente para remoção de BPA por adsorção de solução aquosa e comparar seu desempenho com o de carvão ativado granular (GAC). Em condições otimizadas, a eficiência de remoção de BPA em CCA e o GAC foi de 73,2% e 94%, respectivamente.

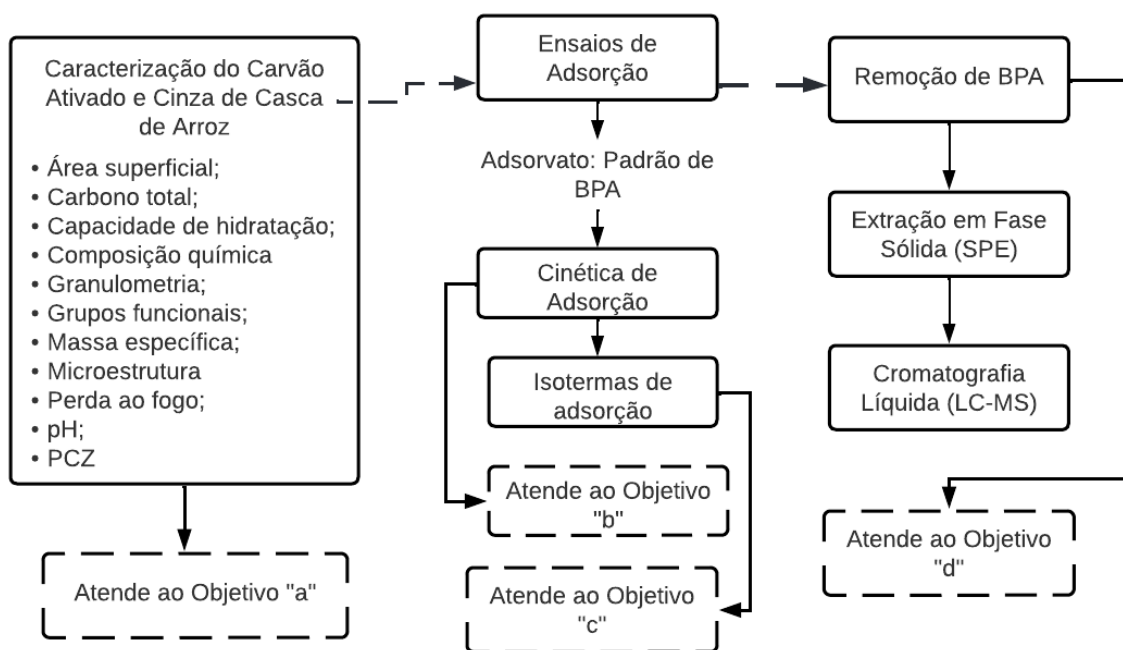
Em uma pesquisa semelhante, a eficiência de remoção de BPA por adsorção utilizando turfa, casca de arroz, bagaço e serragem foi avaliada. A casca de arroz apresentou a menor área superficial entre os biossorventes investigados, sendo que a turfa teve o maior potencial de adsorção do BPA (Zhou; Lu; Lu, 2012).

Considerando os estudos que utilizam cinza de casca de arroz natural para remoção de BPA, observa-se que, embora autores tenham atingidos resultados promissores, há necessidade de estudos complementares. Ademais, são relatadas características limitantes do uso da cinza de casca de arroz em escalas reais. Portanto, torna-se relevante estudar as características da cinza de casca de arroz comparando com o carvão ativado, por este ser amplamente utilizado em sistemas de adsorção. Salienta-se também a importância do estudo da cinética de adsorção da cinza de casca de arroz para matrizes aquosas.

3 METODOLOGIA

O presente capítulo aborda os materiais e métodos utilizados para a realização deste estudo. A Figura 4 resume as etapas desenvolvidas para atendimento dos objetivos traçados.

Figura 4 – Fluxograma de aplicação da metodologia.



Fonte: Elaborada pela autora.

A primeira etapa da pesquisa foi a seleção de (dois) materiais adsorventes. Na sequência, foram realizados os ensaios de adsorção, tendo como adsorvato as soluções padrões aquosas de BPA sujeitas ao estudo de cinética de adsorção e, posteriormente, a construção das isotermas de adsorção. A última etapa consistiu na detecção e avaliação da remoção de BPA após os ensaios adsorptivos, por meio das técnicas de Extração em Fase Sólida e Cromatografia Líquida. O detalhamento da metodologia é apresentado nos itens que seguem.

3.1 MATERIAL ADSORVENTE: CINZA DE CASCA DE ARROZ

A Cinza de Casca de Arroz (CCA) provém de uma empresa rio-grandense que utiliza a casca de arroz para geração termelétrica, em condições de alimentação

automáticas e modulada de acordo com a pressão de vapor da caldeira. O material atravessa por meio de uma grelha deslizante até a fornalha que está a 900°C durante 9 minutos. A velocidade da grelha altera conforme a quantidade de casca de arroz que está sendo alimentada, bem como a vazão de ar que entra no sistema.

3.1.1 Preparo da Cinza da Casca de Arroz para ensaios adsorptivos

A CCA utilizada neste trabalho foi lavada com água deionizada para retirada dos finos e depois seca em estufa, a 105°C por um período de 24 horas antes de todos os ensaios de adsorção.

Posteriormente, a amostra de CCA bruta foi segregada em peneira, malha de 1,2 mm para retirada da fração grosseira, conforme recomendado por Kieling (2016). Empregou-se nos estudos somente a fração passante nessa peneira da cinza de casca de arroz.

3.2 MATERIAL ADSORVENTE: CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado foi adquirido da empresa Incomil - Indústria e Comércio de Minérios Ltda. As especificações acerca do carvão ativado utilizado neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do Carvão Ativado.

Parâmetros analisados	
Aspecto	Granulado
Número de iodo	Min. 900 mg g ⁻¹
Área de Superfície	Min. 1000 g m ⁻²
Densidade aparente	0,50 ± 0,05 g cm ⁻³
Número de dureza (ASTM D 3802-79)	Min. 90%
Número de abrasão	Min. 85%
Teor de cinzas	Máx. 10%
Teor de umidade (ao embalar)	Máx. 10%
pH	Alcalino (pH = 9 a 10)
Granulometria	2,38 x 0,59 mm

Fonte: Incomil (2019).

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

As análises de caracterização do carvão ativado foram realizadas com o objetivo de comparação à Cinza de Casca de Arroz, portanto, seguiu-se métodos e procedimentos semelhantes aos realizados por Kieling (2016), bem como dos mesmos parâmetros a serem discutidos. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de caracterização do carvão ativado que foram analisados, de acordo com o método, condições analíticas e instrumentais e o equipamento utilizado.

Tabela 5 - Parâmetros de caracterização do carvão ativado.

Parâmetros analisados	Método	Condições Analíticas/Instrumentais	Equipamento	Local
Distribuição Granulométrica	Recomendação CEMP 102 "Materiais para fundição - Cálculo das características granulométricas (ABIFA, 2015)	Granulometria em agitador de peneiras magnético. Abertura da malha da peneira de 0,15, 0,297, 0,59, 1,19 e 2,38 mm. Foi usado 100 g do adsorvente, com tempo de agitação de 10 minutos.	Bertel Ltda	Laboratório de Materiais de Construção - UNISINOS.
Área Superficial	Caracterização Textural BET (Branauer, Emmett e Teller)	Análise Adsorviva: N ₂ Temperatura do banho de análise: 77.300 K	MicroActive for TriStar II Plus 2.02	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) - UNISINOS.
Massa específica	ABNT NBR 6508:1984	Picnômetro de gás Hélio	Micromeritics, Accupyc II 1340	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) - UNISINOS.
Carbono total	Combustão Total	Temperatura de Combustão: 850 °C Gás oxigênio.	Analisador de Carbono Modelo multi N/C 2100	Laboratório de Saneamento Ambiental (LSAmb) - UNISINOS

Parâmetros analisados	Método	Condições Analíticas/Instrumentais	Equipamento	Local
Perda ao Fogo	Recomendação CEMP 120 “Materiais para fundição – determinação da perda ao fogo”	A amostra foi seca entre 105 e 130 °C, até constância de massa, mantendo em dessecador. Posteriormente, pesou-se cerca de 1,0 g da amostra e transferiu-se para um cadinho, que foi calcinado em forno mufla entre 930 a 970 °C. Novamente resfriou-se as amostras em dessecador e aferiu-se a massa. 0,5g do CA foi inserida em uma proveta de 10 mL, preenchendo o volume da proveta com água	-	Laboratório de Saneamento Ambiental (LSAmb) - UNISINOS
Capacidade de hidratação	Adaptação de Costa <i>et al.</i> , (2012) do método proposto por Foster (1953)	destilada. Em seguida, a mistura foi mantida em repouso e monitorada em diferentes intervalos de tempo, para conferência do volume de expansão dos adsorventes, entre 5, 120, 240, 500, 1000 e 1440 minutos.	-	Laboratório de Saneamento Ambiental (LSAmb) - UNISINOS
Composição Morfológica	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Metalização da amostra com recobrimento de ouro e aproximações de 80 a 2.000 vezes.	Zeiss (EVO MA 15)	ITT Oceaneon - UNISINOS
Composição química	Fluorescência de Raios-X (FRX)		Modelo EDX 720 HS, marca <i>Shimadzu</i>	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) - UNISINOS.
Grupos funcionais	Espectroscopia de Infravermelho com	Varreduras de 650 a 4000 cm ⁻¹ .	Agilent Technologies	Laboratório de Biologia Molecular e

Parâmetros analisados	Método	Condições Analíticas/Instrumentais	Equipamento	Local
	Transformada de Fourier (FTIR)			Microbiologia - UNISINOS.
Potencial hidrogeniônico (pH)		Determinado a partir de uma solução de 1% (m/m) da amostra em água destilada. A suspensão foi aquecida a, aproximadamente, 90°C e agitada por 20 minutos. Após o resfriamento, aferiu-se o pH.	pHmetro Tecnal.	Laboratório de Saneamento Ambiental (LSAmb) - UNISINOS
Ponto de Carga Zero (PCZ)	“Experimento dos 11 pontos”, descrita por Regalbutto e Robles (2004).	Misturou-se 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6,7, 8, 9, 10, 11 e 12). Posteriormente aferiu-se o pH após 24 h de equilíbrio.	-	Laboratório de Saneamento Ambiental (LSAmb) - UNISINOS

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.3.1 Soluções padrão

Foi preparado uma solução estoque para o analito de interesse na concentração de $1.000.000.000 \text{ ng L}^{-1}$ em metanol, grau HPLC (Honeywell). Para tanto, foi pesado, em balança analítica de precisão (Weblaborsp), $0,0025 \text{ g}$ do padrão sólido externo de BPA de grau analítico.

3.3.2 Cinética de Adsorção

Caracterizado como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo (t), o estudo de cinética de adsorção será realizado com a finalidade de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio de adsorção.

Os ensaios de adsorção foram realizados considerando a CCA o CA conduzidos em escala de bancada. Primeiramente, foram executados ensaios utilizando uma mesa agitadora (marca Tecnal) com agitação constante (170 rpm) e *erlenmeyers*, conforme apresenta a Figura 5.

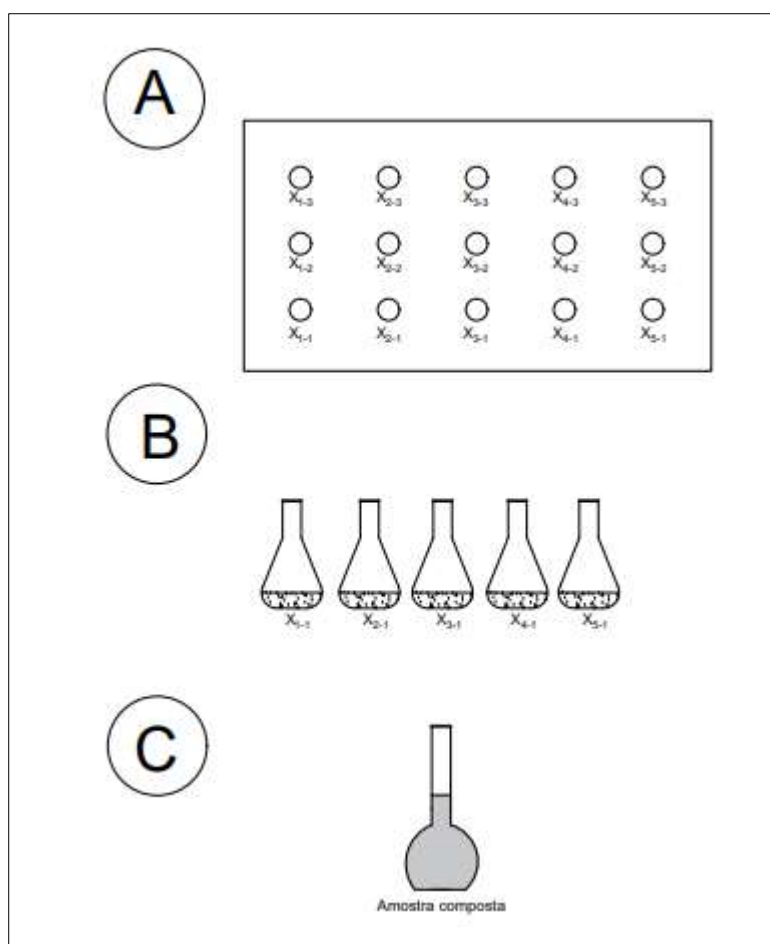
Figura 5 - Sistema utilizado para realização dos ensaios de adsorção.



Fonte: A autora (2023).

Em razão da necessidade de um volume de amostra de 1000 mL para a última etapa metodológica, que consiste na detecção de BPA após os ensaios adsorptivos, por meio da técnica de Cromatografia Líquida e preparo da amostra através da SPE, foi montado um esquema de amostra composta. Onde, por exemplo, os *erlenmeyers* com capacidade de 250 mL denominados por X_{1-1} , X_{2-1} , X_{3-1} , X_{4-1} e X_{5-1} foram homogeneizados ao final dos ensaios de adsorção, obtendo uma amostra única de interesse para SPE X_1 . A Figura 6 apresenta o exemplo do arranjo experimental para ensaios em batelada, realizados em duplicata, para cada condição experimental.

Figura 6 – Arranjo experimental utilizado em mesa agitadora para ensaios de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com esse contexto, foi avaliado a influência do tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente (t); a influência da concentração inicial do adsorbato (C) e; a influência da dosagem do adsorvente (M), sob os parâmetros de ensaio apresentados na Figura 7.

Em relação ao pH, autores demonstram que a variação de pH na solução não possui influência significativa no processo de adsorção (Sudhakar; Mall; Srivastava, 2016), portanto, o pH irá variar de acordo com a solução em adsorção.

Figura 7 – Parâmetros utilizados nos ensaios de cinética de adsorção.

Tempo	Concentração Inicial
<ul style="list-style-type: none">• BPA = 50, 500 e 1000 ng L⁻¹• CA = 0,5 e 5,0 g L⁻¹• CCA = 0,5, 5,0 e 10 g L⁻¹• T = 20-22°C• RPM = 170 rpm• t = 0, 15, 30, 45 e 60 min	<ul style="list-style-type: none">• BPA = 50, 100, 500 e 1000 ng L⁻¹• CA = 5,0 g L⁻¹• CCA = 5,0 g L⁻¹• T = 20-22°C• RPM = 170 rpm• t = 60 min

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.2.1 Influência do tempo de contato

Para a realização de experimentos de cinética faz-se o uso de frascos, de preferência fechados, contendo uma massa fixa de adsorvente (M_1). A esse frasco é adicionado um volume fixo de solução contendo o adsorbato numa determinada concentração (C_1). A temperatura e a rotação, ou velocidade de agitação, também devem ser otimizados e mantidos constantes. (Nascimento *et al.*, 2014).

De acordo com Nascimento et al., (2014) os ensaios podem ser realizados de acordo com a técnica de detecção do analito (BPA). Assim, foi necessário aplicar a metodologia onde cada amostra composta (X_{1-1} , X_{2-1} , X_{3-1} , X_{4-1} e X_{5-1}) correspondeu a um tempo de coleta (t_0 , t_{15} , t_{30} , t_{45} e t_{60}).

Com isso, o tempo de contato foi avaliado para a CCA e CA, a uma concentração de M_1 de 0,5 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, em relação à concentração inicial de adsorbato (C_1). Os períodos de amostragem ocorreram nos tempos de $t_0= 0$ minutos, $t_{15}= 15$ minutos, $t_{30}= 30$ minutos, $t_{45}= 45$ minutos e $t_{60}= 60$ minutos.

Após os ensaios, os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem apresentados no item 2.2.1.2 deste trabalho, foram ajustados aos dados experimentais para o BPA.

3.3.2.2 Influência da concentração inicial

O efeito da concentração inicial do analito (BPA) foi analisado, variando-se concentrações da solução entre 50 ng L⁻¹, 500 ng L⁻¹ e 1.000 ng L⁻¹, conforme faixas prováveis de ocorrência em esgoto sanitário tratado (Froehner *et al.*, 2012; Schmitt, 2021). Enquanto as demais condições, como massa dos adsorventes (M₁) e tempo do ensaio (t₁) se mantiveram constantes (Figura 7).

Estes valores de concentrações iniciais foram escolhidos por ser a adsorção a etapa final do processo de tratamento que tem por objetivo remover a fração residual solubilizada destes compostos em esgoto doméstico.

3.3.2.3 Influência da dosagem

Na avaliação da influência da dosagem do adsorvente no processo, foram realizados ensaios com a CCA e CA com dosagens variando entre 0,5 g L⁻¹, 5 g L⁻¹, 10 g L⁻¹. A dosagem de 10 g L⁻¹ não pode ser utilizada para o CA, considerando a colmatação das membranas na etapa de filtração. Estas dosagens são baseadas em demais estudos de remoção de BPA com diferentes classes de adsorventes (Cavalcante, 2021; Machado *et al.*, 2015a; Sudhakar; Mall; Srivastava, 2016).

3.3.3 Isotermas de Adsorção

Os dados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção permitiram a obtenção do tempo de contato ótimo para o equilíbrio de adsorção. Assim, foram aplicados nos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. O valor de Q_e, capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹) a ser obtido experimentalmente, foi fundamentado na Equação 9.

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C(t))}{m} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

Q_e: massa adsorvida do composto orgânico (mg g⁻¹);

C₀: Concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹);

C_(t): concentração no instante t, em minutos, do adsorbato (mg L⁻¹);

V: volume da solução (L);

M: massa do adsorvente CCA ou CA (g).

Os parâmetros de ensaio no estudo das isotermas de BPA considerou as concentrações iniciais do adsorvato: 50 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹, 500 ng L⁻¹ e 1000 ng L⁻¹, respectivamente, com 5 g L⁻¹ de adsorvente (CA e CCA). A solução permaneceu sob agitação constante (170 rpm), durante o tempo ótimo determinado pelo ensaio de cinética.

Ao final do ensaio, uma alíquota de 1000 mL de cada amostra foi filtrada e extraída para determinação da concentração (Q_e) por Cromatografia Líquida.

3.4 REMOÇÃO DE BPA

O percentual de remoção de BPA por adsorção se deu pelo método validado por Schmitt (2021), utilizando de técnicas de Cromatografia Líquida (UHPLC-MS).

Inicialmente, as amostras foram concentradas pelo método de Extração em Fase Sólida (SPE). A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido empregada com o objetivo de isolar e concentrar analitos e eliminar os interferentes ou impurezas de uma amostra. Basicamente, os analitos contidos em uma matriz aquosa são retidos após passarem por um cartucho de extração contendo um material sorvente (Caldas *et al.*, 2011).

As extrações em Fase Sólida (SPE) foram efetuadas utilizando uma bomba de vácuo Te-58 (Tecnal), por meio da fixação dos cartuchos em um sistema extrator manifold à vácuo com 12 portas (Macherey-Nagel). Para todas as extrações foi utilizado o cartucho C18 de fase reversa, contendo 500 mg de fase sólida (sorvente) e um volume de 3 mL. A Figura 8 apresenta um fluxograma do procedimento adotado.

Figura 8 - Procedimento para extração em Fase Sólida (SPE)

1° Ativação do Cartucho	<ul style="list-style-type: none">• 7 mL ACN• 5 mL MeOH• 5 mL água (pH 3)
2° Percolação da Amostra	<ul style="list-style-type: none">• 500 mL (pH 3)• 5 a 10 mL.min⁻¹
3° <i>Clean up</i>	<ul style="list-style-type: none">• 5 min em vácuo• 5 mL água (pH 3)• 5 min em vácuo
4° Eluição	<ul style="list-style-type: none">• 8 mL ACN
5° Secagem da Amostra	<ul style="list-style-type: none">• Banho seco sob vácuo
6° Ressuspensão	<ul style="list-style-type: none">• 1 mL MeOH

A quantificação do BPA foi realizada em UHPLC da marca Shimadzu (Quioto, Japão) equipado com bombas quaternárias (LC-30AD), degaseificador on-line (DGU-20A3R), injetor automático (SIL-30AC) programado para injeção de 20 µL e detector DAD (Shimadzu, SPD-M20A) conectado em série a um espectrômetro de massas com fonte de ionização por eletrospray (ESI) e analisador do tipo quadrupolo-tempo de voo (QTOF) (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). O BPA foi separado utilizando uma coluna de fase estacionária, no modo fase reversa, denominada Zorbax XDB-C18 (150 mm x 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 µm).

Este método de extração e quantificação, considerando estes compostos, já foi validado em pesquisas recentes, realizadas por Schmitt (2021). Este seguiu os requisitos da ANVISA (2017) e INMETRO (2020), conforme os critérios de linearidade, efeito matriz, limites de detecção e limites de quantificação, precisão e exatidão. A partir dessas análises verificou-se que com a etapa de otimização do método analítico

para a determinação dos micropoluentes por UHPLC-MS, foi possível promover uma separação cromatográfica satisfatória do BPA.

3.5 ANÁLISE DOS DADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

O desempenho do ajuste dos modelos de cinética foi avaliado através de regressão linear. Os resultados foram plotados em tabelas elaboradas em Microsoft Excel aplicando-se a ferramenta de regressão com um nível de confiança de 95%. Para a discriminação entre os modelos cinéticos testados, foram considerados critérios estatísticos e físicos. Os critérios estatísticos incluíram coeficiente de determinação (R^2), além da soma de erros ao quadrado (ERRSQ), chi-quadrado (χ^2) e da raiz do erro médio quadrático (REMQ). Os modelos de isoterma (Freundlich e Langmuir) foram obtidos através da regressão linear e não linear, utilizando o programa *Microcal Origin*TM.

Em relação aos demais resultados, quando possível, foi realizado o teste ANOVA e o Teste de *Tukey*, para verificar a significância e variabilidade dos resultados, testando a diferença entre as médias obtidas. Ainda, foi avaliado também a eficiência de remoção de BPA e através de uma comparação entre os valores obtidos para o adsorvente a partir da CCA e o CA. As hipóteses testadas tiveram nível de confiança de 95%, podendo ter uma probabilidade de erro de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

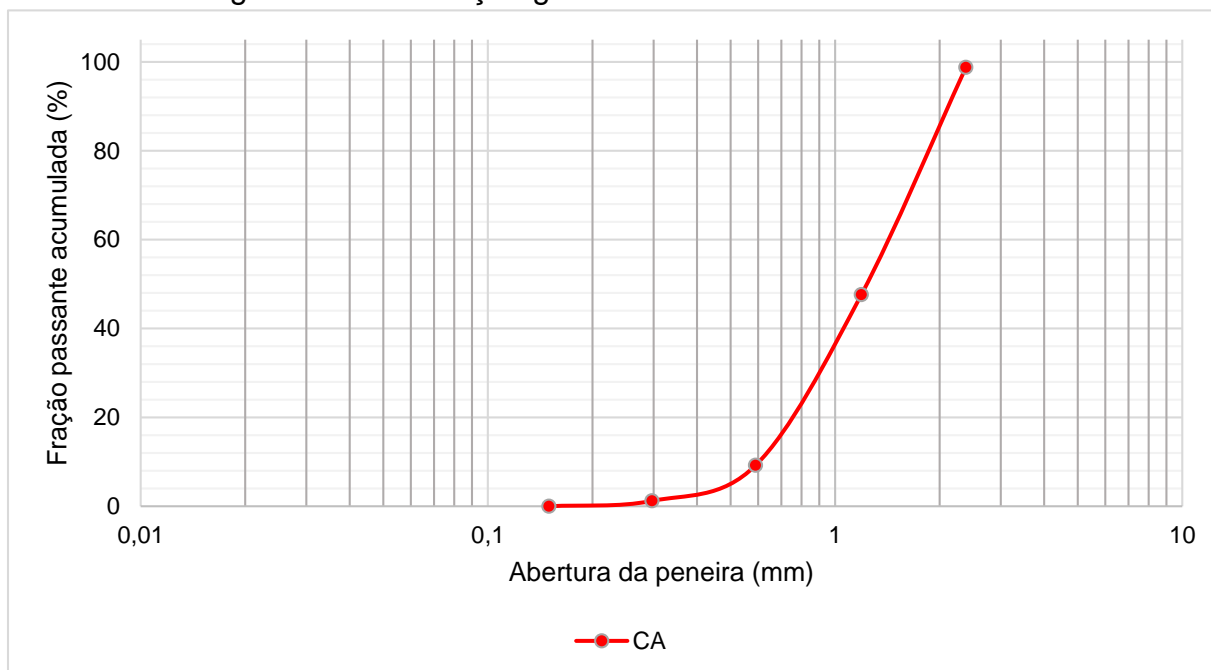
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos em cada etapa desenvolvida na elaboração deste trabalho. Serão apresentados os resultados da caracterização do carvão ativado e da Cinza de Casca de Arroz, bem como a curva de calibração obtida para a quantificação do BPA e estudos cinéticos e de equilíbrio para a remoção de BPA.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

4.1.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica determina o tamanho dos grãos do CA, uma vez que quanto menores forem os grãos, maior é a taxa de adsorção, considerando que o tamanho do adsorvente determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros, que são os locais em que ocorre a adsorção (Müller; Raya-Rodriguez; Cybis, 2009). Na Figura 9 é apresentado a faixa de granulometria obtida para o CA utilizado nos ensaios de adsorção.

Figura 9 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.



Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado da análise granulométrica indicou que o diâmetro médio da maior parte das partículas de CA são de 0,89 e 1,79 mm. Este valor é semelhante ao relatado por Zambrana (2013), que determinou a faixa granulométrica do carvão ativado granular entre 1 mm a 1,7 mm.

Quando comparado à CCA utilizada nesta pesquisa, constatou-se que a CCA possui partículas mais finas, com diâmetro maior médio de 0,15, 0,22 e 0,44 mm (Kieling, 2016), o que pode indicar, entre outras características, que a CCA se sobrai sobre o CA durante a adsorção, em termos de transporte do adsorvato até os poros (Niedersberg, 2012).

4.1.2 Área Superficial e Massa Específica

A Tabela 6 apresenta os valores determinados para a área superficial e massa específica do carvão ativado.

Tabela 6 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.

Amostra	Área Superficial	Massa Específica
CA	4,85 m ² g ⁻¹	1,55 g cm ³

Fonte: Elaborado pela autora.

O carvão ativado apresentou baixa área superficial comparado às demais pesquisas já realizadas. Em geral, o carvão ativado possui altíssima área superficial variando de 400 a 1500 m² g⁻¹ e, em alguns casos atingindo até 4000 m² g⁻¹ dependendo das condições de produção (Kieling, 2016; Ortolan, 2016; Pego, 2016). Dado o valor encontrado, entende-se que a análise BET pode ter sido comprometida, uma vez que o valor encontrado de 4,8532 m² g⁻¹ é extremamente baixo e não condiz com a literatura. Outro fator a ser analisado é a especificação técnica do CA emitida pelo fabricante, em que a área superficial é, no mínimo, 1000 m² g⁻¹.

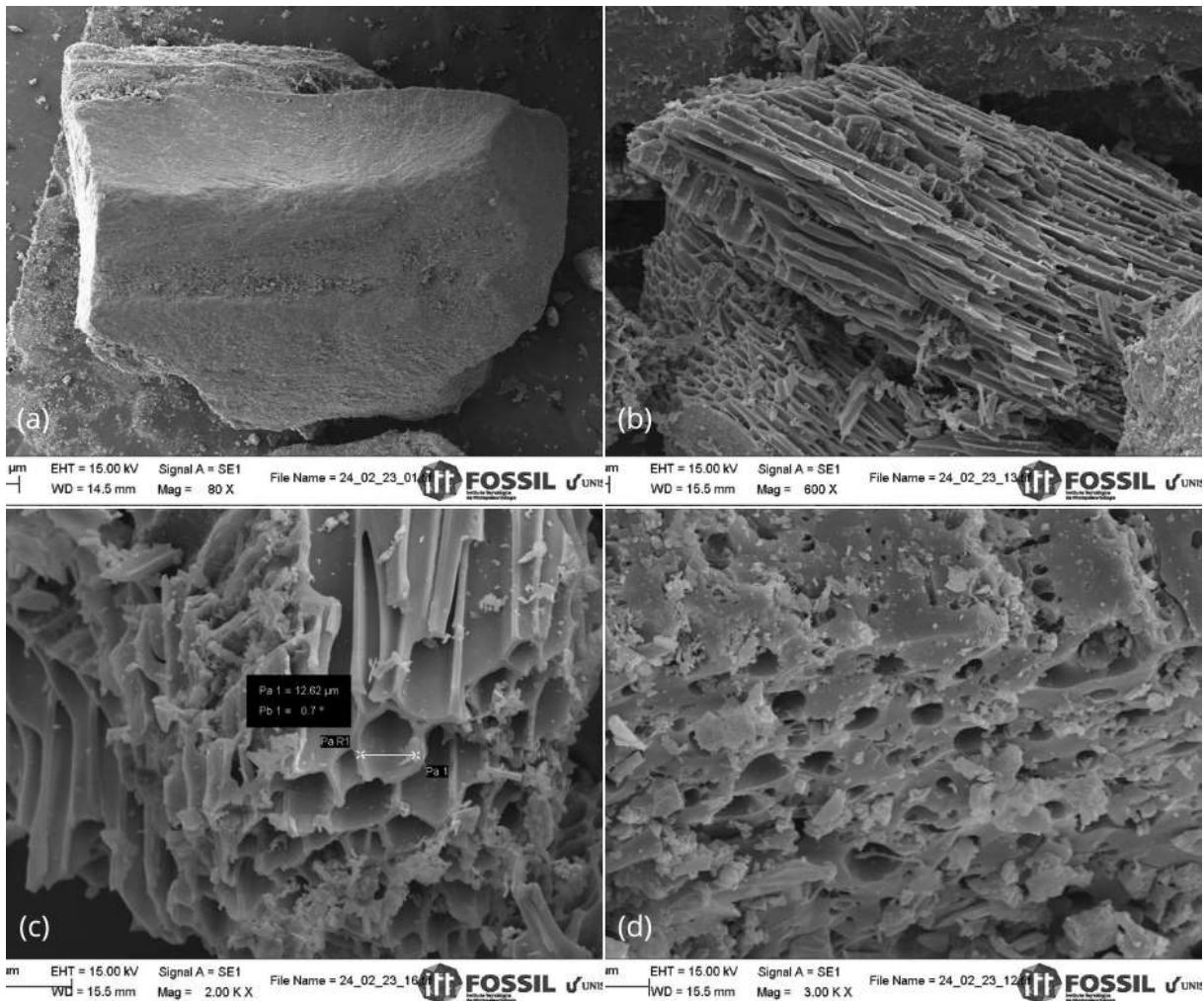
Por exemplo, no estudo de Kieling (2016), esta obteve área superficial de 573,462 m² g⁻¹ para o CA, enquanto a CCA utilizada neste estudo apresentou área superficial de 43,006 m² g⁻¹. A mesma autora determinou a massa específica do carvão ativado em 2,08 g cm³ e para a CCA de 2,16 g cm³, valor acima do que o encontrado neste trabalho.

Já a massa específica que depende do material precursor, Zago (2010) obteve valores de $1,77 \text{ g cm}^3$ e $1,87 \text{ g cm}^3$ para carvões ativados obtidos a partir da casca de coco.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em ampliações de 80 e 2000 vezes dos adsorventes (Figura 10) é possível evidenciar a formação de estruturas macroporosas do carvão ativado.

Figura 10 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.



Fonte: Elaborado pela autora.

O CA possui estruturas tubulares (nanotubos) com certa uniformidade e, diferentemente da cinza de casca de arroz, apresenta uma estrutura regular. Conforme Luz (2009), esta uniformidade é resultante do processo de ativação.

Conforme apontado por Kieling (2016), a CCA apresenta uma superfície irregular, com a presença de sulcos heterogêneos e desordenados, semelhantes a uma estrutura esponjosa.

4.1.4 Carbono Total e Perda ao Fogo

A fração orgânica identificada no carvão ativado é dada pela perda ao fogo e pelo carbono total, descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Perda ao Fogo e Carbono Total do carvão ativado.

Carvão Ativado	%
Perda ao Fogo	83,9
Carbono Total	71,1

Fonte: Elaborado pela autora.

A perda ao fogo equipara-se ao determinado por Fonseca (2020) na ordem de 83,9% para o CA, demonstrando a significativa quantidade de material volátil. Este valor é inferior ao encontrado por Kieling (2016) de 91,7% para o mesmo adsorvente. Entretanto, a perda ao fogo e o carbono total podem ser variáveis de acordo com o seu material originário.

A determinação de carbono total apresentou como resultado o teor de 71,1% para o CA. Zago (2010) caracterizou carvões ativados com distintas matérias-primas, encontrando valores de carbono total de 83,5% e 81,2% para os carvões ativados de casca de coco. Na pesquisa, a autora demonstra variação significativa no teor de carbono total quando a matéria-prima é alterada.

4.1.5 Capacidade de Hidratação

Pelos testes de hidratação verificou-se que o carvão ativado não se expandiu em contato com a água em nenhum tempo de contato analisado (60, 120, 240, 480 e 1440 minutos). Esse resultado já era esperado, considerando que tal característica demonstra a hidrofobicidade do material, de superfície apolar (Ruthven, 1984).

4.1.6 Composição Química

O ensaio utilizando a técnica de FRX permitiu determinar os constituintes inorgânicos do adsorvente, a partir da análise dos principais óxidos que constituem esse material, conforme apresenta a Tabela 8. Kieling (2016) destacou a presença de cálcio como elemento majoritário no CA, enquanto neste estudo o cálcio está presente entre 5% a 50% na amostra. No mesmo estudo, foi identificado K e Fe em menor quantidade e Mn, S e Si como elementos-traço.

Tabela 8 – Composição química (FRX) do carvão ativado.

Amostra	Elementos Majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% <x <50%)	Elementos Traços (< 5%)
Carvão Ativado	-	Si, Al, K, Ca, Fe	S, Ti, P, V, Sr, Rb, Y

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que não foi detectado elemento majoritário no CA. Silício, Alumínio, Potássio, Cálcio e Ferro são encontrados como elementos secundários. Araújo *et al.* (2018) apresentaram em seu trabalho a composição do carvão ativado sintetizado a partir do endocarpo do coco, demonstrando composição elementar formada principalmente por C e H (96,9%) e P, Si, K, Na, Al e Mg como elementos traço.

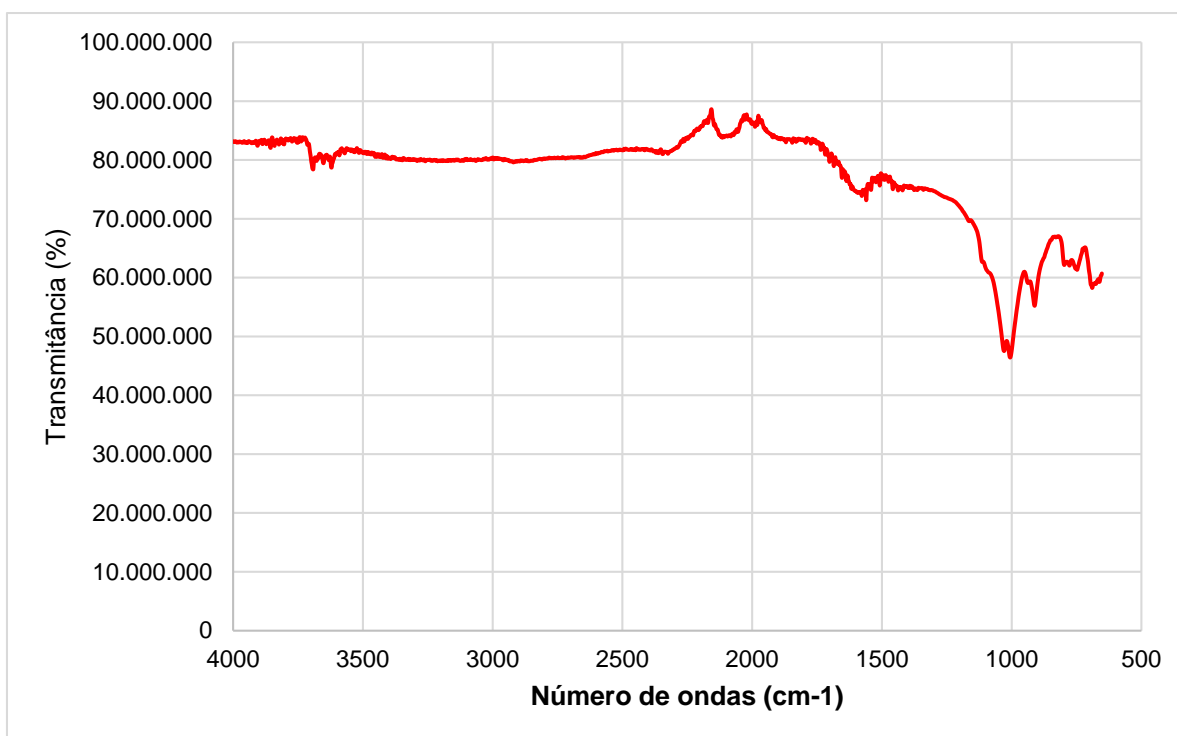
A composição molecular do carvão ativado derivado de casca de coco também foi estudado por Promdee *et al.* (2017). O resultado da Fluorescência de raio-X demonstrou que óxidos de Si, P, Ca e K como elementos secundários (5% <x <50%) e S, Cl, Ti, Mn, Fe, Zn e Sr como elementos traços, concordando com os resultados encontrados neste estudo.

4.1.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 11 apresenta o espectro FTIR do carvão ativado. Observa-se que foram encontrados picos de absorbância entre 3620 a 3691 cm^{-1} , correspondente à deformação axial de O-H, bandas principalmente presentes nos carboidratos (Leão *et al.*, 2012). Teixeira (2020) avaliou o espectro FTIR em distintos carvões ativados

sintetizados em condições de pirólise alternadas. O autor observou que os carvões produzidos por pirólise tiveram uma gradual atenuação dos picos em 3630 e 1693 cm^{-1} com o aumento da temperatura de pirólise. Esses espectros são típicos de presença de água, o que pode estar relacionado à desidratação da biomassa.

Figura 11 – Espectro FTIR do carvão ativado.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir do espectro de infravermelho do carvão ativado foi possível identificar uma banda em 1593 cm^{-1} associada ao estiramento de C=O, característica em ácidos carboxílicos (Kieling, 2016; Sujiono *et al.*, 2022). O pico presente em 1006, 1030 e 911 cm^{-1} representa um estiramento da ligação C-O, indicando a presença de álcoois e fenóis (Boligon, 2015). O mesmo foi observado por diversos autores utilizando carvão ativado derivado de fontes variadas (Araújo, 2018; Boligon, 2015; Kieling, 2016; Puziy *et al.*, 2005; Zago, 2010). Uma banda de menor intensidade é observada na região de 689 cm^{-1} , caracterizada por ligações C-P (Cambuim, 2009; Puziy *et al.*, 2005).

Outras pesquisas relatam bandas entre 1554 a 1635 cm^{-1} , que possuem características do estiramento C=O em ácidos carboxílicos, bem como na região de 2887 cm^{-1} e 2947 cm^{-1} referente aos estiramentos de ligações C-H de alcanos (Kieling, 2016; Teixeira, 2020), entretanto, estas não foram identificadas no espectro apresentado.

4.1.8 pH e Ponto de Carga Zero

Os valores de pH e ponto de carga zero obtidos para o adsorvente são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - pH e ponto de carga zero do carvão ativado.

Amostra	pH	PCZ
CA	7,04	7,25

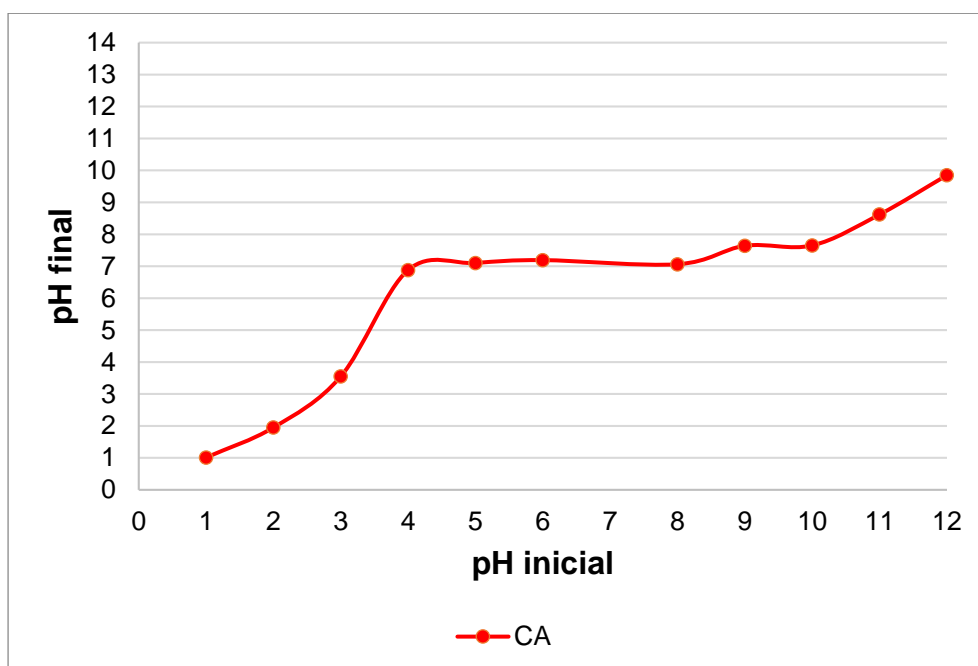
Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de pH podem variar conforme as espécies químicas da superfície do adsorvente, dependendo das características e da composição da matéria prima em que o adsorvente é produzido (Nascimento et al., 2014).

O pH obtido para o CA foi de 7,04, sendo considerado um valor baixo frente aos demais estudos, bem como em relação ao Laudo de Especificação Técnica fornecido pela Incomil - Indústria e Comércio de Minérios Ltda. Kieling (2016), por exemplo, citou valores de pH de 9,3 e 8,80 para o CA e CCA, respectivamente, semelhante ao encontrado por Alves *et al.* (2015) para o carvão ativado comercial de pH 9,5.

O gráfico da Figura 12 apresenta a variação do pH inicial versus o pH final, obtido nos experimentos de determinação do ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativado.

Figura 12 – Gráfico de caracterização do potencial de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão ativado.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os experimentos resultaram em pH_{PCZ} de 7,25 para o CA, o que indica aparentemente, um caráter anfótero, ou seja, apresentam grupos funcionais ácidos e básicos em quantidades próximas pela sua tendência a neutralidade.

De modo geral o pH_{PCZ} foi semelhante ao estudo de Kieling (2016), que obteve pH_{PCZ} entre 7,2 e 7,8 para o CA, enquanto a CCA apresentou pH_{PCZ} entre 6,7 e 7,4. Valores de pH_{PCZ} inferiores foram citados por Cavalcante (2021), com pH_{PCZ} 6,35 e Carvalho *et al.*, (2019) com pH_{PCZ} 6,0.

O conhecimento do pH_{PCZ} pode ser um fator importante para favorecer a adsorção e a capacidade adsorptiva do material. Pois, para soluções com valores de pH abaixo do pH_{PCZ} o adsorvente apresentará carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions, e para valores de pH acima do pH_{PCZ} o adsorvente apresentará carga negativa, favorecendo a adsorção de cátions. Portanto, considerando soluções com água, a tendência é por sistemas CA/água levemente alcalinos, com partículas carregadas positivamente e negativamente, respectivamente (Brandão; Queiroz; Silva, 2020; Cavalcante, 2021; Nascimento *et al.*, 2014).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ

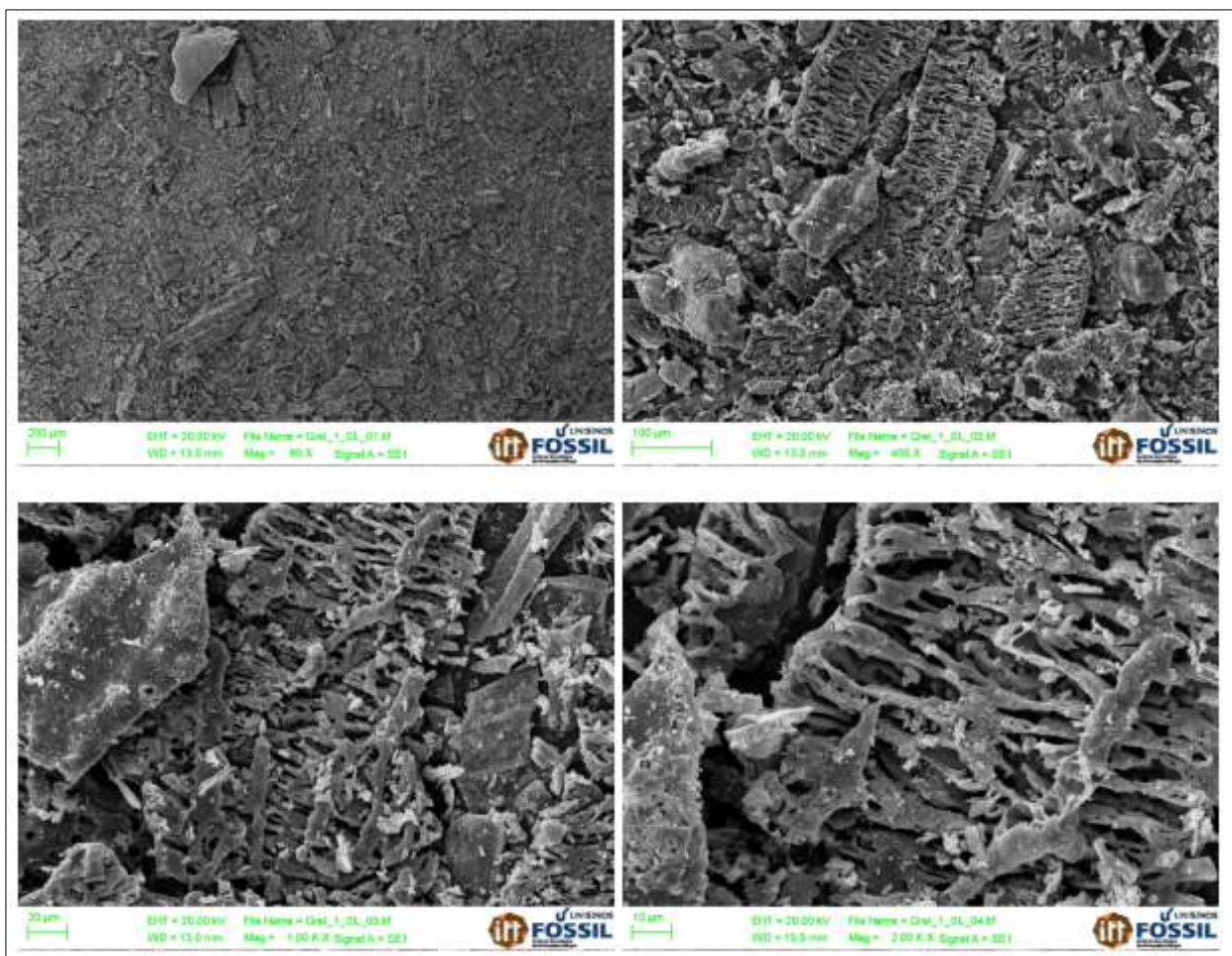
Conforme citado anteriormente, no item da Metodologia, a caracterização da CCA utilizada nesta pesquisa já foi previamente realizada por Kieling (2016), tendo as características físico-químicas apresentadas na Tabela 10. Na Figura 13 podem ser visualizadas as características microestruturais, através da Microscopia Eletrônica de Varredura .

Tabela 10 – Caracterização físico-química da Cinza de Casca de Arroz.

Parâmetros analisados	Caracterização do CCA
Distribuição dos poros	Distribuição heterogênea entre 0.05 e 3.35 mm; 50% das partículas entre 0.21 e 0.42 mm.
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	43,006
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-3}$)	12,378
Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-3}$)	9,025
Massa específica (g cm^{-3})	2,16
Massa específica aparente (g cm^{-3})	0,207
Capacidade de Hidratação	Hidrofóbica
pH	8,8
Ponto de Carga Zero	Entre 6,7 e 7,4
Perda ao Fogo (%)	14,3
Análise Química (FRX)	81,7% de Si; 1,4% de P; 1,1% de K; 0,6% de S; 0,3% de Ca; 0,1% de Fe; 0,1% de Cl; 0,05 de Zn. 0,05%Mg
Grupos funcionais (FTIR)	Presença de bandas características das ligações Si–O e Si–O–H

Fonte: Adaptado de Kieling (2016).

Figura 13 – Micrografias da CCA obtida para ampliação de 80, 400, 1000 e 2000 vezes.

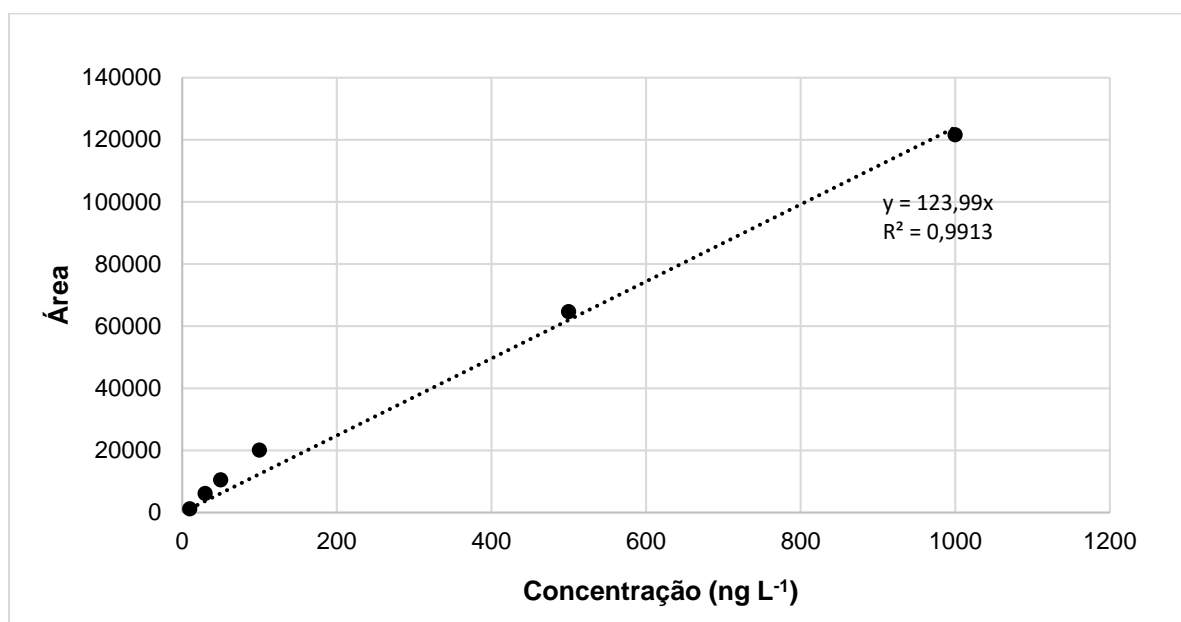


Fonte: Kieling (2016).

4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO BPA

Para a elaboração da curva de calibração do BPA, as amostras foram preparadas em água Mili-Q para simular um sistema real. As concentrações estabelecidas se deram entre 1.000 ng L⁻¹, 500 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹, 50 ng L⁻¹, 30 ng L⁻¹ e 10 ng L⁻¹. O preparo de todas as soluções se deu em sala climatizada, à temperatura de 20 ± 2 °C. Em seguida foram feitas três injeções no cromatógrafo de cada concentração e calculadas as médias das injeções, assim como da amostra representativa ao branco. A Figura 14 representa a curva de calibração obtida, bem como a equação da reta e o coeficiente de correlação (R²).

Figura 14 – Curva de calibração do Bisfenol – A obtida pelo uso da técnica de Cromatografia Líquida.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.4.1 Eficiência de remoção e Cinética de Adsorção

Na sequência (Tabela 11) são apresentados os resultados de q (concentração do composto orgânico adsorvido em mg/g) e % Remoção (percentual de remoção) para o BPA, em função do tempo de contato, da concentração inicial do adsorvato, do tipo de adsorvente e da dosagem do adsorvente.

Tabela 11 - Cinética de adsorção para Bisfenol-A em CCA e CA.

Co inicial	Adsorvente	Dosagem do Adsorvente (g L ⁻¹)	Concentração (ng g ⁻¹)				Eficiência (%)			
			Tempo (min)				Tempo (min)			
			15	30	45	60	15	30	45	60
50	CCA	0,5	1,36	15,70	23,34	22,65	97,3	68,6	53,3	54,7
	CCA	5,0	1,69	3,31	12,70	0,45	96,6	93,4	74,6	99,1
	CCA	10,0	29,59	3,59	4,68	0,15	40,8	92,8	90,6	99,7
	CA	0,5	1,20	17,73	3,59	4,56	97,6	64,5	92,8	90,9
	CA	5,0	11,06	10,11	2,94	9,63	77,9	79,8	94,1	80,7
500	CCA	0,5	221,17	306,32	149,04	238,22	55,8	38,7	70,2	52,4
	CCA	5,0	364,13	104,76	64,91	12,93	27,2	79,0	87,0	97,4
	CCA	10,0	22,39	11,81	322,54	435,53	95,5	97,6	35,5	12,9
	CA	0,5	19,83	37,45	12,00	37,29	84,1	70,0	90,4	70,1
	CA	5,0	30,91	104,19	172,89	13,06	75,2	16,5	65,4	89,5
1000	CCA	0,5	19,66	9,62	453,41	100,14	98,0	99,0	54,7	90,0
	CCA	5,0	543,32	630,62	925,15	52,88	45,7	36,9	74,9	94,7
	CCA	10,0	187,60	900,35	586,05	528,35	81,2	10,0	41,4	47,2
	CA	0,5	85,24	162,03	16,08	11,04	93,7	88,1	98,8	99,2
	CA	5,0	111,75	11,46	12,99	22,89	91,8	99,2	99,0	98,3

Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados apresentados na tabela indicam que remoções elevadas (>99,00%) foram obtidas para o BPA nas concentrações iniciais de 50 ng L⁻¹ e 1000 ng L⁻¹, nas dosagens de 10 g L⁻¹ e 0,5 g L⁻¹ de CCA, respectivamente. Em Co = 50 ng L⁻¹, as maiores remoções ocorreram em t₆₀, enquanto em Co = 1000 ng L⁻¹, a eficiência mais elevada deu-se em tempo inferior (t₁₅).

Quando confrontado os adsorventes, a CCA possui capacidade de adsorção superior nos tempos iniciais (t₁₅ e t₃₀), comprovado pelas eficiências elevadas em t₁₅. Isso decorre, principalmente, tendo em vista os mecanismos de cinética de adsorção, em que, inicialmente, ocorre a difusão através da camada limite, ou seja, a difusão externa. Esses fatores estão atrelados diretamente com a menor granulometria e maior quantidade de macroporos, que caracterizam a CCA. Entretanto, com o aumento do tempo de contato, inicia-se o processo de difusão nos poros, que favorece o carvão ativado como adsorvente, tendo em vista que usualmente este possui área superficial superior e ocorrência de mesos e microporos. Sendo assim, ao final de t₄₅ e t₆₀, as eficiências de remoção de BPA são superiores para o CA.

Considerando demais adsorventes alternativos utilizados, os resultados de eficiência de remoção da BPA são superiores neste estudo. Quando comparado ao

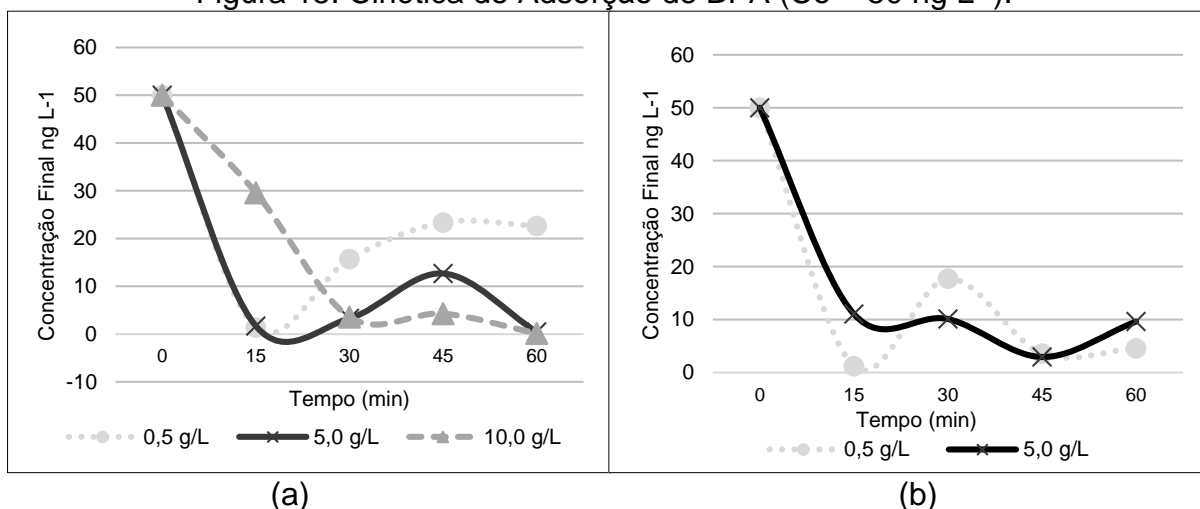
carvão ativado magnético com precursor à base de casca de camarão, Zafar *et al.* (2022) obtiveram remoção máxima de 98,01%, em pH 2.0, concentração inicial BPA 25 mg L⁻¹, e concentração do adsorvente em 1 g L⁻¹. Já Supong *et al.* (2019) pesquisaram a eficiência de um carvão ativado sintetizado a partir da biomassa de *Tithonia diversifolia* usando hidróxido de potássio como reagente químico ativador. A eficiência máxima registrada para remoção de BPA foi de 98,2% em condições ótimas de dose de adsorvente de 0,2 g, pH 7, tempo de contato de 80 min e concentração inicial de BPA de 40 mg L⁻¹.

Em termos da dosagem dos adsorventes, a CCA apresentou eficiências mais elevadas na concentração de 10 g L⁻¹, entretanto, isso foi observado até os tempos iniciais t₁₅ e t₃₀, exceto quando Co = 50 ng L⁻¹. Em termos gerais, a dosagem de 5 g L⁻¹ apresentou resultados mais lineares em função do tempo de contato do que às demais concentrações de CCA. Já para o CA, as eficiências mais elevadas de remoção de BPA ocorreram na dosagem de 0,5 g L⁻¹.

4.4.1.1 Influência do Tempo de Contato

A influência do tempo de contato foi investigada no processo adsorptivo de BPA com o objetivo da obtenção do tempo de equilíbrio para os adsorventes CCA e CA. A Figura 15 apresenta graficamente os resultados obtidos com a variação no tempo, de acordo com Co = 50 ng L⁻¹.

Figura 15. Cinética de Adsorção de BPA (Co = 50 ng L⁻¹).

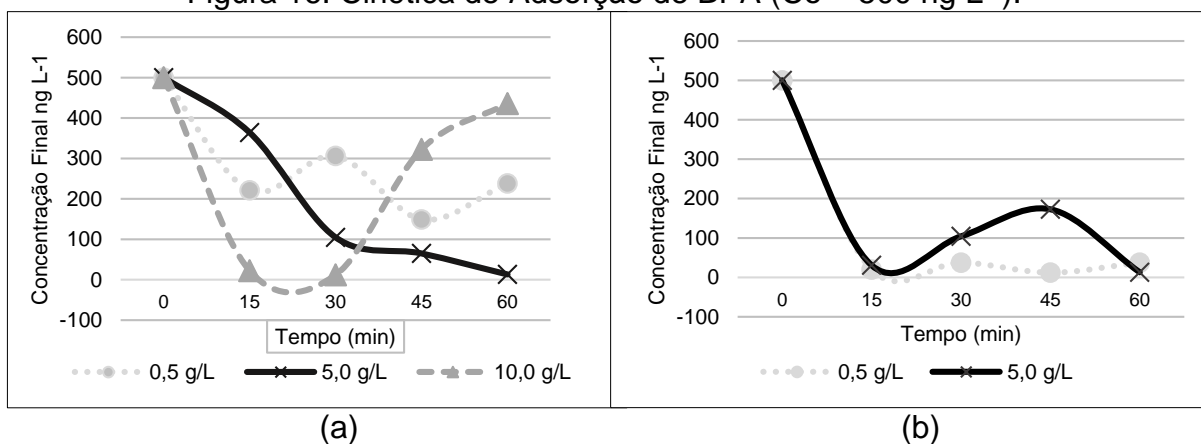


Legenda: (a) CCA (b) CA.
Fonte: Elaborado pela autora.

Através das curvas de cinética do sistema com CCA, pode ser observado que a $C_o = 50 \text{ ng L}^{-1}$ diminui linearmente até t_{30} , nas dosagens de 5 g L^{-1} e 10 g L^{-1} . Entretanto, após o t_{30} , a concentração volta a subir entre as dosagens. Nas dosagens 5 g L^{-1} e 10 g L^{-1} o sistema se comporta com direcionamento ao equilíbrio, em t_{60} , em que as concentrações finais de BP chegaram a $0,45 \text{ ng L}^{-1}$ e $0,15 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente.

O CA teve comportamento semelhante a CCA para a dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, onde a concentração decai até t_{15} e volta a subir em t_{30} . Já para a dosagem de 5 g L^{-1} , o sistema apresentou redução gradual até t_{45} . Ainda que o sistema $0,5 \text{ g L}^{-1}$ apresentasse ciclos de adsorção-dessorção, a maior eficiência de remoção ocorreu em t_{15} , alcançando concentração final do soluto em $1,20 \text{ ng L}^{-1}$. A Figura 16 apresenta as curvas cinéticas quando $C_o = 500 \text{ ng L}^{-1}$, para os sistemas adsorptivos de CCA e CA.

Figura 16. Cinética de Adsorção de BPA ($C_o = 500 \text{ ng L}^{-1}$).



Legenda: (a) CCA (b) CA.
Fonte: Elaborado pela autora.

O sistema adsorptivo $C_o = 500 \text{ ng L}^{-1}$ se comportou de modo semelhante ao $C_o = 50 \text{ ng L}^{-1}$, apresentando remoção linear até t_{30} , exceto na dosagem $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Em t_{45} a concentração de BPA no meio líquido superou 300 ng L^{-1} , para a dosagem de 10 g L^{-1} , enquanto em t_{15} a concentração foi de $22,39 \text{ ng L}^{-1}$.

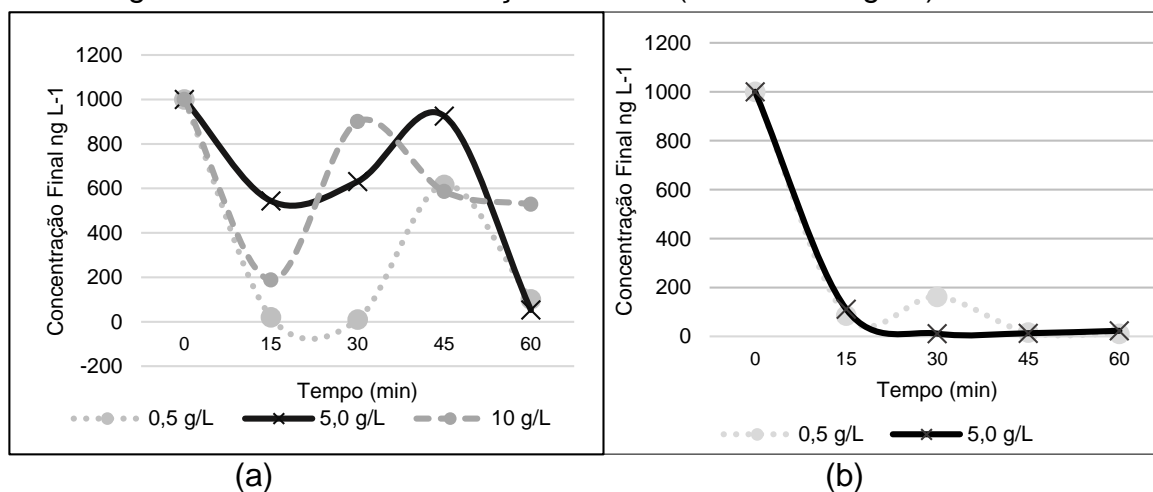
Já a dosagem 5 g L^{-1} teve eficiência elevada, tendendo ao equilíbrio em t_{60} , promovendo a remoção de $97,41\%$ de BPA. A menor concentração de BPA no sistema foi de $12,93 \text{ ng L}^{-1}$, na dosagem de 5 g L^{-1} . Nas dosagens de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e 10 g L^{-1} , não foi possível obter o equilíbrio adsorptivo.

Para o carvão ativado, a velocidade de adsorção nos primeiros 15 minutos foi rápida, obtendo percentuais de remoção em 84,11% e 75,24% para as dosagens de 0,5 g L⁻¹ e 5 g L⁻¹, respectivamente. Após esse tempo, é possível visualizar que na dosagem de 5 g L⁻¹ ocorreu dessorção de BPA, até que em t₆₀ a adsorção ocorre novamente. Em contrapartida, a dosagem de 0,5 g L⁻¹ apresentou tendência ao de equilíbrio de adsorção.

A concentração de BPA mais elevada estudada (C₀ = 1000 ng L⁻¹), teve resultados semelhantes aos demais sistemas utilizando CCA quando se observa a elevação nas concentrações de BPA após t₁₅, exceto na dosagem 0,5 g L⁻¹. Em t₃₀ a concentração de BPA aumentou consideravelmente para a dosagem 10 g L⁻¹, excetuando-se novamente em t₄₅ e t₆₀. Na dosagem de CCA 5 g L⁻¹, o sistema apresentou maior eficiência de remoção em t₆₀. Entretanto, a maior eficiência registrada foi em t₃₀, para a dosagem de 0,5 g L⁻¹.

Através das curvas de cinética apresentadas na Figura 17, é possível observar que o sistema com o adsorvente CCA não apresentou tendência ao equilíbrio em ambas as dosagens testadas.

Figura 17. Cinética de Adsorção de BPA (C₀ = 1000 ng L⁻¹)



Legenda: (a) CCA (b) CA.
Fonte: Elaborado pela autora.

A explicação para estes ciclos de adsorção-dessorção são que o número relativo de locais de adsorção vagos e facilmente acessíveis foram reduzidos com o aumento da concentração inicial de adsorvato. Como resultado, levaria mais tempo para atingir o equilíbrio de adsorção (Guo *et al.*, 2015). Em contraponto, o CA apresentou a maior capacidade de adsorção já em t₁₅, com o processo em equilíbrio

nos demais tempos. Em t_{60} , o sistema com CA adsorveu 99,19% e 98,31%, sob as dosagens de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e 5 g L^{-1} , respectivamente.

4.4.1.2 Influência das Variáveis do Processo

Tendo em vista as diferentes variáveis consideradas neste estudo (t, dosagem, C_0 e adsorvente), realizou-se a análise ANOVA para as diferentes condições avaliadas, a fim de compreender as diferenças entre os sistemas, assim como o estabelecimento do tempo de equilíbrio.

Para a identificação do tempo em que a adsorção entra em estado de equilíbrio, ou seja, o tempo para se obter a máxima remoção dos compostos no sistema, realizou-se a análise estatística com teste ANOVA e Tukey ($p < 0,05$) avaliando os tempos monitorados para cada composto e para cada adsorvente em estudo.

Conforme apresenta a Tabela 12, os tempos avaliados diferiram entre si na maioria das condições de dosagem e C_0 , neste sentido aplicou-se o teste de Tukey para avaliar as diferenças obtidas e determinar o tempo de equilíbrio.

Tabela 12 - Teste Tukey comparando os resultados de remoção em cada tempo de contato.

Componente	Significância ANOVA		Observação: teste Tukey
CCA 50 ng L^{-1} $0,5 \text{ g L}^{-1}$	0	0,001	Diferença significativa entre: 0 e 15 min ($p = 0,006$) 0 e 30 min ($p = 0,015$) 15 e 45 min ($p = 0,003$)
	15		
	30		
	45		
	60		
CCA 50 ng L^{-1} 5 g L^{-1}	0	0,000	Diferença significativa entre: 0 e 15 min ($p = 0,001$) 0 e 30 min ($p = 0,001$) 0 e 45 min ($p = 0,040$) 0 e 60 min ($p = 0,000$)
	15		
	30		
	45		
	60		
CCA 50 ng L^{-1} 10 g L^{-1}	0	0,032	Diferença significativa entre: 45 e 60 min ($p = 0,031$)
	15		
	30		
	45		
	60		

CCA 500 ng L ⁻¹ 0,5 g L ⁻¹	0	0,000	Diferença significativa entre: 0 e 15 min (p = 0,000) 0 e 30 min (p = 0,000) 0 e 45 min (p = 0,000) 0 e 60 min (p = 0,000) 15 e 30 min (p = 0,000) 15 e 45 min (p = 0,000)
	15		
	30		
	45		
	60		
CCA 500 ng L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	0	0,318	-
	15		
	30		
	45		
	60		
CCA 500 ng L ⁻¹ 10 g L ⁻¹	0	0,034	Diferença significativa entre: 30 e 45 min (p = 0,034)
	15		
	30		
	45		
	60		
CCA 1000 ng L ⁻¹ 0,5 g L ⁻¹	0	0,001	Diferença significativa entre: 0 e 15 min (p = 0,006) 0 e 30 min (p = 0,015) 15 e 45 min (p = 0,003)
	15		
	30		
	45		
	60		
CCA 1000 ng L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	0	1,522	-
	15		
	30		
	45		
	60		
CCA 1000 ng L ⁻¹ 10 g L ⁻¹	0	0,058	Diferença significativa entre: 15 e 60 min (p = 0,047)
	15		
	30		
	45		
	60		
CA 50 ng L ⁻¹ 0,5 g L ⁻¹	0	0,000	Diferença significativa entre: 0 e 15 min (p = 0,000)
	15		
	30		

	45		0 e 30 min (p = 0,007)
	60		0 e 45 min (p = 0,000) 0 e 60 min (p = 0,001)
CA 50 ng L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	0	0,078	-
	15		
	30		
	45		
	60		
CA 500 ng L ⁻¹ 0,5 g L ⁻¹	0	0,000	Diferença significativa entre: 0 e 15 min (p = 0,000) 0 e 30 min (p = 0,000) 0 e 45 min (p = 0,000) 0 e 60 min (p = 0,000)
	15		
	30		
	45		
	60		
CA 500 ng L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	0	0,000	Diferença significativa entre: 0 e 15 min (p = 0,000) 0 e 60 min (p = 0,000) 15 e 30 min (p = 0,001) 15 e 45 min (p = 0,000) 30 e 45 min (p = 0,003) 30 e 45 min (p=0,000) 45 e 60 min (p = 0,000)
	15		
	30		
	45		
	60		

Obs.: Resultados abaixo de 0,05 (95% de intervalo de confiança) representam diferenças significativas.

Fonte: Elaborado pela autora.

Através do tratamento estatístico observa-se que para os diferentes sistemas adsorptivos testados, há uma variação entre o tempo de equilíbrio, tanto para a CCA quanto para o CA. Em 5 (cinco) dos sistemas ($C_o = 50 \text{ ng L}^{-1}$, $\text{Dosagem}_{CCA} = 5 \text{ g L}^{-1}$; 50 ng L^{-1} , $\text{Dosagem}_{CA} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; 500 ng L^{-1} , $\text{Dosagem}_{CA} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; 500 ng L^{-1} , $\text{Dosagem}_{CA} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; 1000 ng L^{-1} , $\text{Dosagem}_{CA} = 5 \text{ g L}^{-1}$), o t_0 diferiu significativamente ($p < 0,05$) dos demais tempos, não havendo diferença entre o t_{15} , t_{30} , t_{45} e t_{60} . Ou seja, apenas 15 minutos de adsorção seria o suficiente para manter a eficiência máxima obtida.

Nos demais sistemas utilizando CCA, como $C_o = 50 \text{ ng L}^{-1}$, $\text{Dosagem}_{CCA} = 5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_o = 500 \text{ ng L}^{-1}$, $\text{Dosagem}_{CCA} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, o t_{60} foi responsável pela maior

remoção e possível equilíbrio, diferindo significativamente do t_{45} . Para o CA, apenas o sistema com $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$, $\text{Dosagem}_{\text{CCA}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ apresentou maior remoção em t_{60} .

Considerando os diferentes tempos de equilíbrio obtido entre os sistemas estudados, optou-se por utilizar o t_{60} como o tempo de equilíbrio para os ensaios de isotermas de adsorção, tendo em vista que este apresentou eficiências significativas na maioria dos sistemas, inclusive superiores ao t_{15} .

Avaliando os sistemas para a determinação da melhor dosagem dos adsorventes ($0,5 \text{ g L}^{-1}$, $5,0 \text{ g L}^{-1}$ para CA e $0,5 \text{ g L}^{-1}$, $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e 10 g L^{-1} para CCA), foi realizado o teste ANOVA e Tukey ($p < 0,05$), com base na concentração inicial do adsorvato (C_0) e nos tempos. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos, demonstrando que em determinados sistemas avaliados, a dosagem de CCA e CA influenciou significativamente ($p < 0,05$) na remoção do BPA. Diante disso, o Teste de Tukey foi realizado para os sistemas que sofreram diferenças significativas. Para o CA não foi possível finalizar o teste de Tukey devido ao número de amostras.

Tabela 13 - Teste Tukey comparando os resultados sob influência da dosagem dos adsorventes.

Componente	Significância ANOVA		Observação: teste Tukey
CCA 50 ng L^{-1} Variáveis: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ 5 g L^{-1} 10 g L^{-1}	15	0,051	Diferença significativa entre: $0,5$ e 5 g L^{-1} ($p=0,009$) $0,5$ e 10 g L^{-1} ($p=0,012$) 5 e 10 g L^{-1} ($p=0,988$)
	30	0,142	
	45	0,240	
	60	0,005	
CCA 500 ng L^{-1} Variáveis: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ 5 g L^{-1} 10 g L^{-1}	15	0,272	Diferença significativa entre: $0,5$ e 5 g L^{-1} ($p=0,009$) $0,5$ e 10 g L^{-1} ($p=0,012$)
	30	0,000	
	45	0,267	
	60	0,249	

CCA 1000 ng L ⁻¹ Variáveis: 0,5 g L ⁻¹ 5 g L ⁻¹ 10 g L ⁻¹	15	0,003	Diferença significativa entre: 0,5 e 5 g L ⁻¹ (p=0,003) 0,5 e 10 g L ⁻¹ (p=0,034)
	30	0,045	
	45	0,450	-
	60	0,111	-
CA 50 ng L ⁻¹ Variáveis: 0,5 g L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	15	0,000	-
	30	0,000	
	45	0,573	
	60	0,019	
CA 500 ng L ⁻¹ Variáveis: 0,5 g L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	15	0,156	-
	30	0,001	
	45	0,001	
	60	0,102	
CA 1000 ng L ⁻¹ Variáveis: 0,5 g L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	15	0,559	-
	30	0,410	
	45	0,655	
	60	0,001	

Obs.: Resultados abaixo de 0,05 (95% de intervalo de confiança) representam diferenças significativas.

Fonte: Elaborado pela autora.

Neste sentido, foi observado que entre os sistemas com $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$ houve apenas diferença significativa para o t_{60} , entre as dosagens de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e 5 g L^{-1} . As dosagens de 5 g L^{-1} e 10 g L^{-1} não diferiram entre si, o que indica que a dosagem de 5 g L^{-1} é o melhor tratamento para o sistema.

Quando $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$, o sistema t_{30} apresentou diferença significativa entre ambas as dosagens, indicando que o tratamento 10 g L^{-1} é recomendado para este caso. Já para a condição $C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$, os tempos t_{15} e t_{30} demonstraram que a

dosagem de 0,5 g L⁻¹ apresentou a maior eficiência, tendo em vista que os sistemas diferem entre si.

Considerando que não foi obtida uma dosagem predominante entre as demais, optou-se por utilizar a dosagem de 5 g L⁻¹ nos ensaios de isotermas, uma vez que esta demonstrou resultados promissores para a utilização de CCA e teve comparação com o CA. Para descartar as demais dosagens, a dosagem de 10 g L⁻¹, pode provocar coloração na amostra, conforme observado durante os testes e dificulta o processo de filtração.

Da mesma forma, foi avaliada a influência dos adsorventes entre os sistemas estudados através do teste ANOVA. Com isso, analisando as eficiências de remoção, a CCA prevaleceu em 8 (oito) dos sistemas estudados, o CA em 5 (cinco) e o restante não teve diferença significativa. A utilização da CCA como adsorvente teve destaque de eficiência principalmente nas condições de $C_o = 50 \text{ ng L}^{-1}$ e $\text{Dosagem}_{\text{CCA}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_o = 500 \text{ ng L}^{-1}$ e $\text{Dosagem}_{\text{CCA}} = 5 \text{ g L}^{-1}$.

Tabela 14 - Teste ANOVA para influência do adsorvente

C _o	Dosagem do Adsorvente (g L ⁻¹)	CCA			
		Tempo (min)			
		15	30	45	60
50	0,5	0,542	0,487	0,056	0,064
	5,0	0,001	0,002	0,350	0,000
500	0,5	0,019	0,729	0,000	0,713
	5,0	0,192	0,000	0,006	0,012
1000	0,5	0,043	0,043	0,061	0,114
	5,0	0,119	0,014	0,000	0,214

Obs.: Resultados abaixo de 0,05 (95% de intervalo de confiança) representam diferenças significativas.

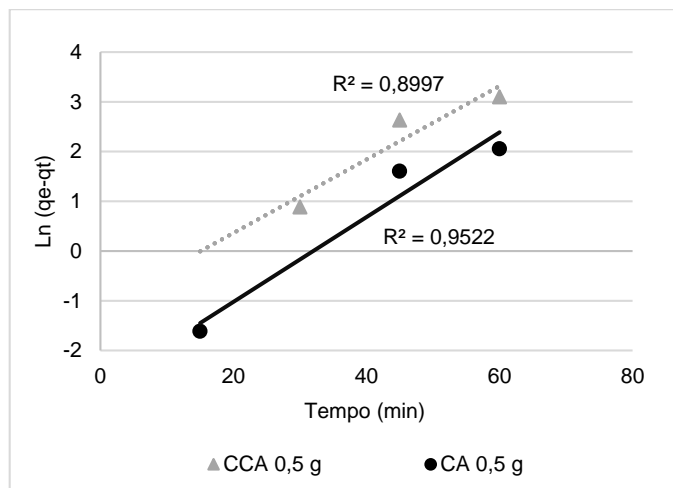
Fonte: Elaborado pela autora.

4.4.1.3 Ajustes aos Modelos Cinéticos

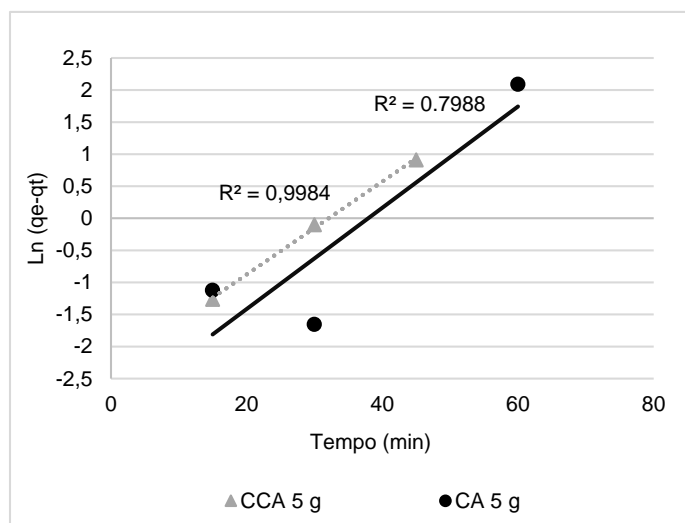
Os dados experimentais obtidos no item anterior foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, através das Equações 5 e 7, sendo que esses modelos podem ser avaliados pela linearidade dos gráficos $\log (q_e - q_t)$ versus. t, (t/q_t) versus. t.

As Figuras 18 apresenta os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira ordem para a concentração inicial do adsorvato em 50 ng L^{-1} , comparando os adsorventes CCA e CA e as dosagens de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, 5 ng L^{-1} e 10 ng L^{-1} .

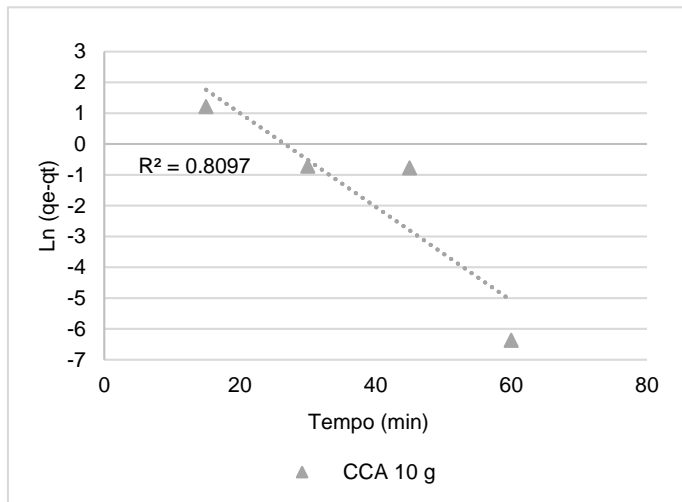
Figura 18. Modelo cinético Pseudo-primeira ordem de BPA nas condições de $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C .



(a)



(b)



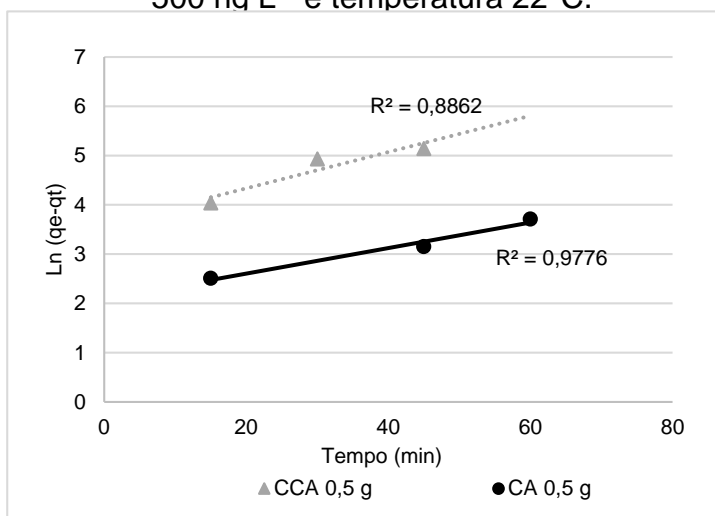
(c)

(a) Dosagem de 0,5 g L⁻¹; (b) Dosagem de 5 g L⁻¹ e (c) Dosagem de 10 g L⁻¹.
 Fonte: Elaborada pela autora.

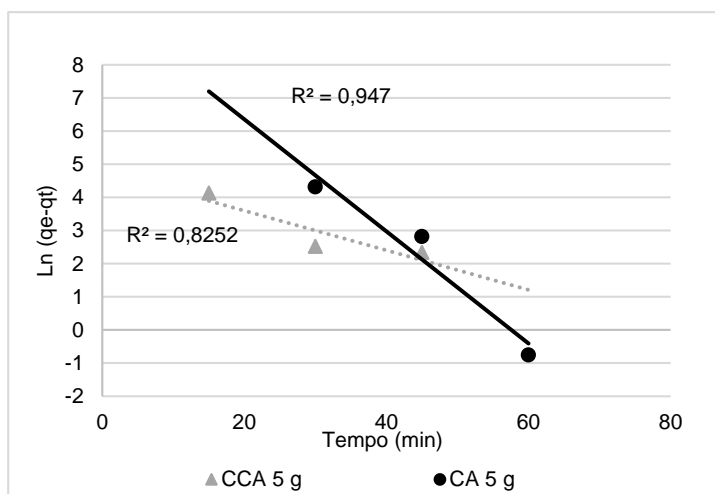
Como pode-se observar, o ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem para o CA apresentou melhor correlação linear do que a CCA na dosagem de 0,5 g L⁻¹, enquanto para a dosagem de 5 g L⁻¹, o CCA apresentou coeficiente de correlação linear elevado ($R^2 = 0,9984$). Contudo, ambos não tiveram os resultados esperados no que tange aos valores de correlação com o modelo, bem como encontrado em demais estudos (Sudhakar et al., 2015; Chang et al., 2012)

Comportamento semelhante foi observado quando $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$, em que o CA obteve maior coeficiente de linearidade nas dosagens de 0,5 g L⁻¹ e 5 g L⁻¹ e na dosagem de 10 g L⁻¹, a CCA não teve ajuste representativo ao modelo. A Figura 19 demonstra os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem, para a $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$.

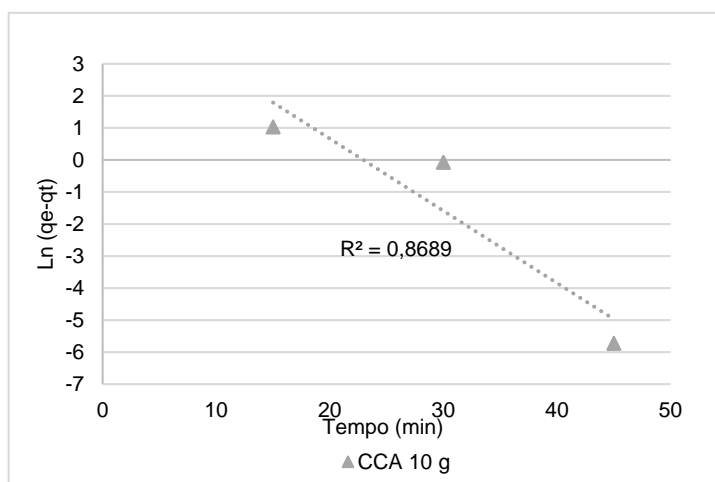
Figura 19. Modelo cinético Pseudo-primeira ordem de BPA nas condições de $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C .



(a)



(b)

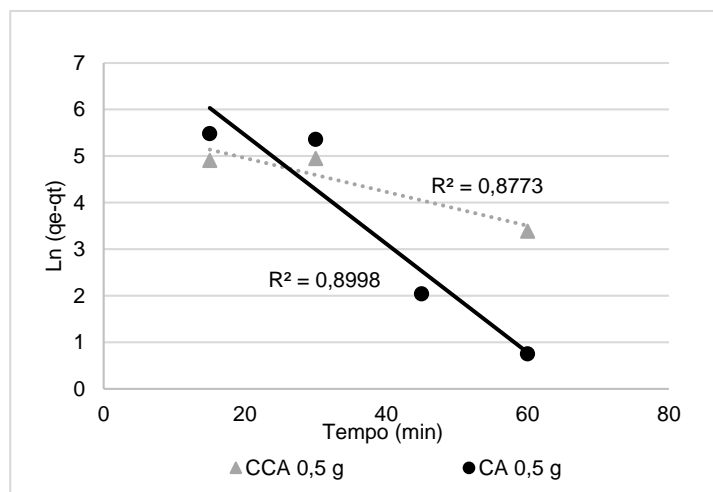


(c)

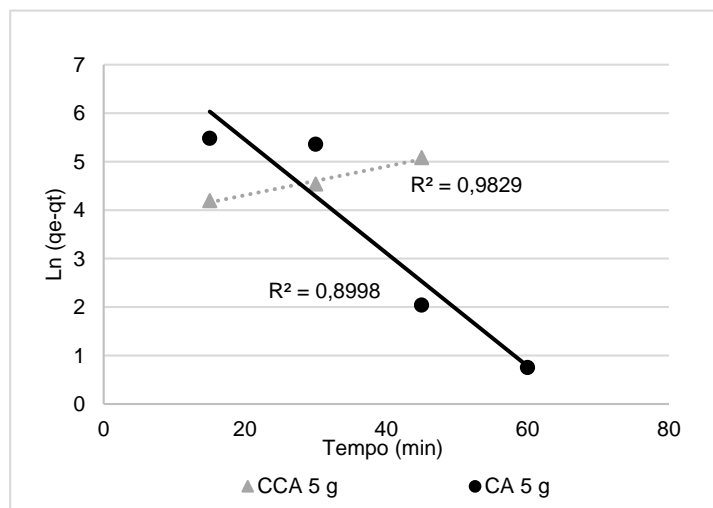
Legenda: (a) Dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$; (b) Dosagem de 5 g L^{-1} e (c) Dosagem de 10 g L^{-1} .
Fonte: Elaborada pela autora.

Nos ensaios cinéticos utilizando $C_o = 1000 \text{ ng L}^{-1}$ (Figura 20) manteve-se o padrão das concentrações iniciais supracitadas, em que o CA teve melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, exceto para a dosagem de 5 g L^{-1} , também observado na $C_o = 50 \text{ ng L}^{-1}$. Os demais coeficientes de terminação apresentaram valores abaixo do esperado, assim como para a dosagem de 10 g L^{-1} .

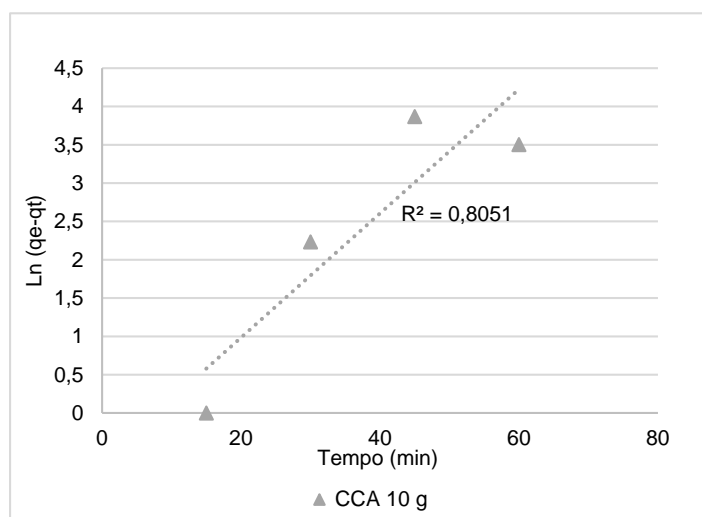
Figura 20. Modelo cinético Pseudo-primeira ordem de BPA nas condições de $C_o = 1000 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C .



(a)



(b)



(c)

Legenda: (a) Dosagem de 0,5 g L⁻¹; (b) Dosagem de 5 g L⁻¹ e (c) Dosagem de 10 g L⁻¹.
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-primeira ordem (k_1 e q_e) para os ensaios realizados com os compostos em diferentes concentrações iniciais, utilizando CCA e CA e a quantidade estimada de soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem.

Dosagem	C ₀ (ng L ⁻¹)	CCA			CA		
		q _e (ng/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (ng/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
0,5	50	67,28	0,07	0,8997	97,70	0,09	0,9522
0,5	500	523.569,00	0,04	0,9522	903.890,00	0,026	0,9776
0,5	1000	1.845,27	0,04	0,8773	1.983,60	0,12	0,8998
5,0	50	9,94	0,07	0,9984	8,08	0,08	0,7988
5,0	500	97,81	0,06	0,8252		0,17	0,947
5,0	1000	189,42	0,03	0,9829	198,10	0,12	0,8998
10,0	50	5,00	0,15	0,8097	-	-	-
10,0	500	49,97	0,23	0,8689	-	-	-
10,0	1000	73.703,00	0,08	0,8051	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

De modo geral, o CA apresentou melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, tendo em vista que os valores do coeficiente de terminação são

superiores na maioria das condições testadas, exceto quando $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$ e $C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$, ambas para a dosagem de 5 g L^{-1} de CCA. Observa-se que não há linearidade quando se trata do aumento da concentração do adsorvato e consequente aumento do R^2 para ambos os adsorventes.

Sudhakar *et al.* (2015) obtiveram resultados semelhantes, onde o carvão ativado granular (CAG) apresentou maior coeficiente de determinação para o modelo de pseudo-primeira ordem quando comparado à cinza da casca de arroz, para a remoção de BPA, em condições de ensaio com $t = 180 \text{ min}$ e dosagem de casca de arroz em 30 g L^{-1} e $t = 120 \text{ min}$ utilizando $CAG = 20 \text{ g L}^{-1}$.

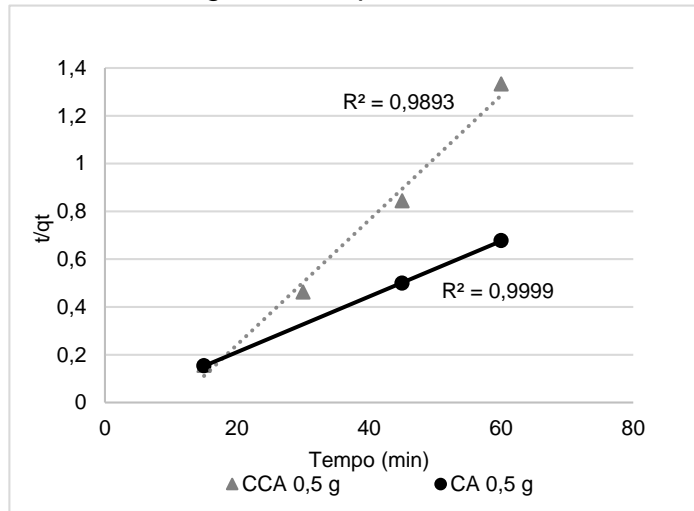
A casca de arroz foi também utilizada na preparação de carvão ativado, em que (Chang *et al.*, 2012) estudaram os ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem na adsorção de BPA, obtendo $R^2 = 0,94$ para a $C_0 = 14 \text{ mg L}^{-1}$ e menores valores do coeficiente de determinação para uma faixa de concentrações iniciais de adsorvato.

Demais adsorventes estudados para a adsorção de BPA também registraram baixos valores de correlação com o modelo de pseudo-primeira ordem, como carvão ativado produzido a partir de partículas de óxido de ferro goethita obteve $R^2 = 0,90$ (Koduru *et al.*, 2016); biochar derivado de alfafa apresentou $R^2 = 0,68$ (Choi; Kan, 2019); e carvão ativado a partir de cascas de batata com $R^3 = 0,65$ (Arampatzidou; Deliyanni, 2016).

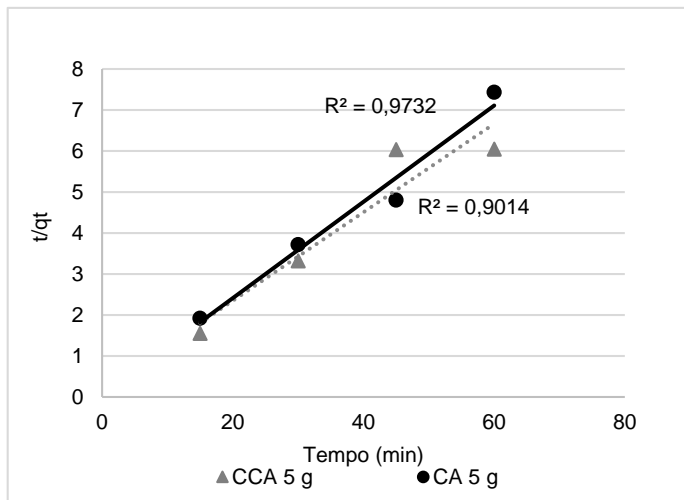
Conforme diversos estudos apresentados por Bhatnagar e Anastopoulos (2017), o modelo de pseudo-primeira ordem é pouco representativo para a remoção de micropoluentes, especialmente o BPA. A maior parte dos estudos reúnem dados com melhores ajustes dos dados experimentais de adsorção com o modelo de pseudo-segunda ordem, pois, em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda faixa do tempo de contato, sendo geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014).

Com isso, as Figuras 21, 22 e 23 apresentam os dados tratados segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com os respectivos coeficientes de determinação (R^2), de acordo com a concentração inicial, variando as dosagens de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, 5 g L^{-1} e 10 g L^{-1} para a CCA e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e 5 g L^{-1} para o CA.

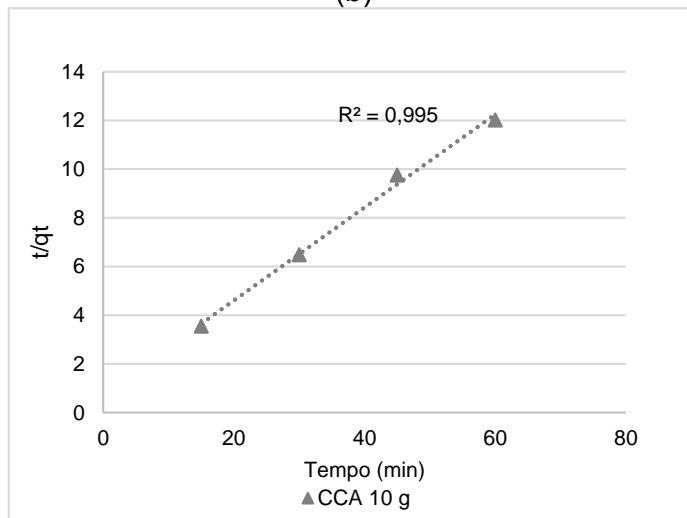
Figura 21. Modelo cinético Pseudo-segunda ordem de BPA nas condições de $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C .



(a)



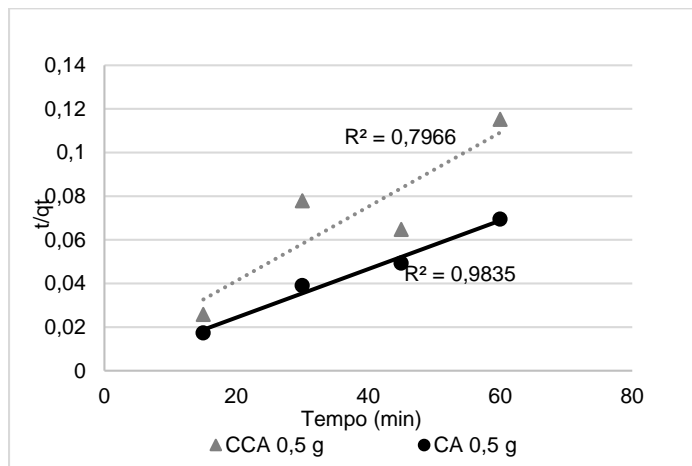
(b)



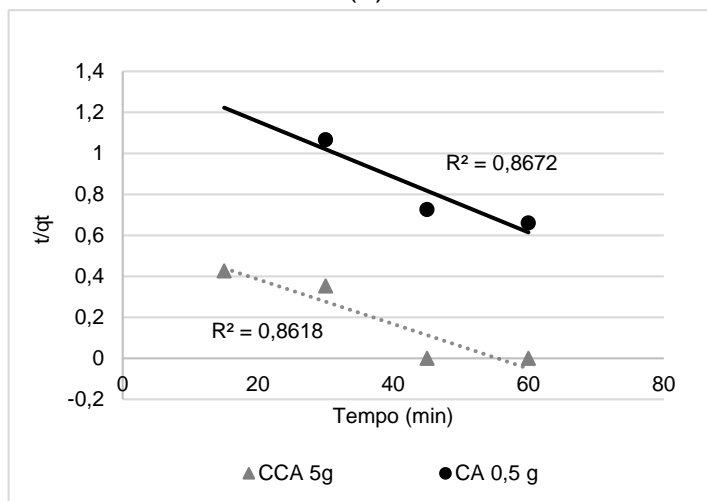
(c)

Legenda: (a) Dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$; (b) Dosagem de 5 g L^{-1} e (c) Dosagem de 10 g L^{-1} .
Fonte: Elaborada pela autora.

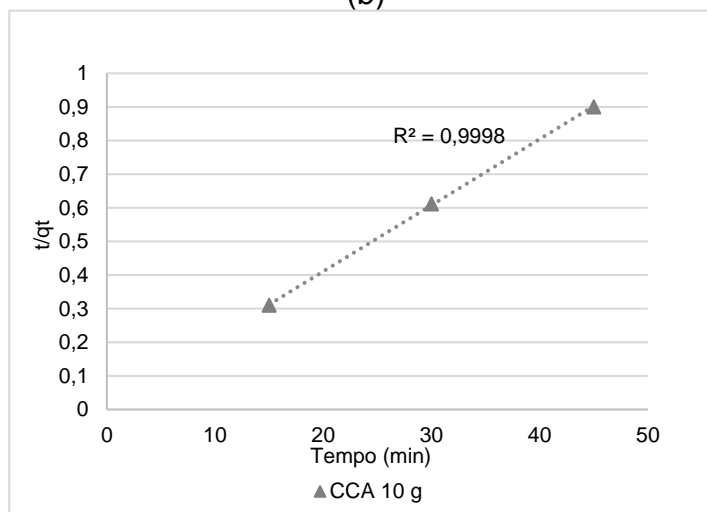
Figura 22. Modelo cinético Pseudo-segunda ordem de BPA nas condições de $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C .



(a)



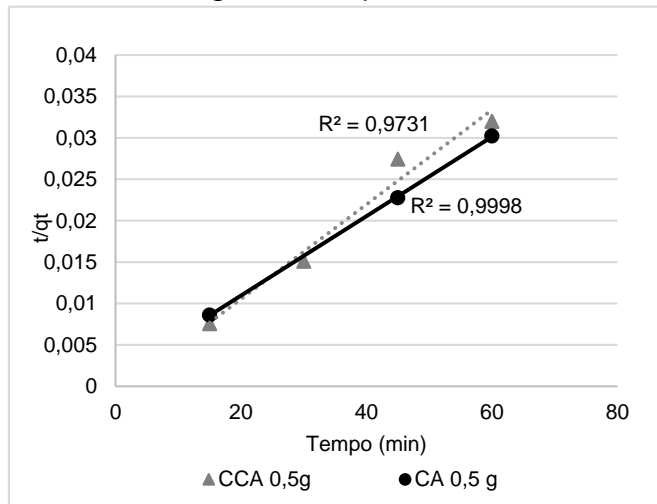
(b)



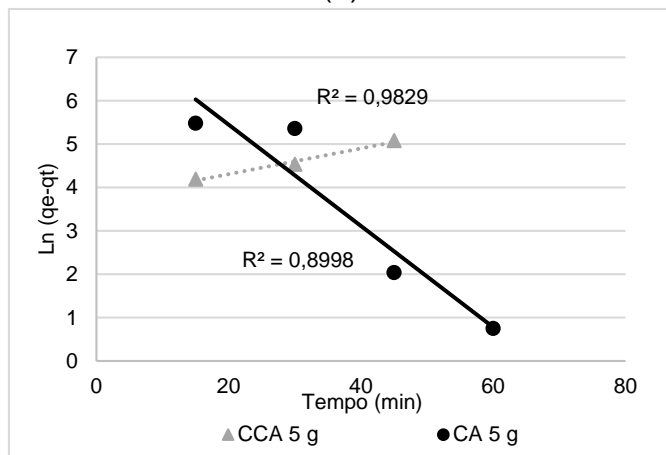
(c)

Legenda: (a) Dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$; (b) Dosagem de 5 g L^{-1} e (c) Dosagem de 10 g L^{-1} .
Fonte: Elaborada pela autora.

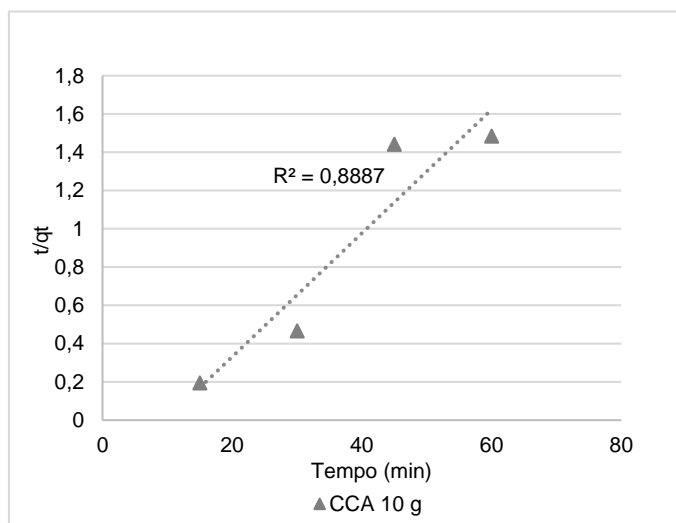
Figura 23. Modelo cinético Pseudo-segunda ordem de BPA nas condições de $C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$ e temperatura 22°C .



(a)



(b)



(c)

Legenda: (a) Dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$; (b) Dosagem de 5 g L^{-1} e (c) Dosagem de 10 g L^{-1} .
Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de coeficientes de correlação indicam que o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem se ajustou satisfatoriamente aos dados cinéticos obtidos para o BPA, principalmente para o CA, em diferentes concentrações. Apesar de alguns experimentos apresentarem baixo R^2 , como para a $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$ e dosagem de CCA em $0,5 \text{ g L}^{-1}$, o modelo teve ajuste melhor do que o modelo de pseudo-primeira ordem, conforme o esperado.

Comparando as diferentes dosagens de CCA e CA, as condições iniciais de adsorção com melhor ajuste ao modelo ocorreram quando $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$ e dosagem de 10 g L^{-1} para o CCA, enquanto para o CA, a melhor condição foi de $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$ e dosagem $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-segunda ordem (k_2 , h e q_e) para os ensaios realizados com o BPA em diferentes concentrações iniciais, utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem.

Dosagem	C_0 (ng L ⁻¹)	CCA			CA		
		q_e (ng/g)	K_2 (min ⁻¹)	R^2	q_e (ng/g)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
0,5	50	67,28	0,03	0,9893	97.697,00	0,01	0,9999
0,5	500	523.569,00	0,00	0,7966	903.890,00	0,00	0,9835
0,5	1000	1.845,27	0,00	0,9795	1.983.603,00	0,00	0,9998
5,0	50	9,94	0,11	0,9014	8,08	0,12	0,9732
5,0	500	97,81	0,00	0,8446	89.534,00	0,01	0,8672
5,0	1000	189,42	0,09	0,8171	198,10	0,01	0,9995
10,0	50	5,00	0,19	0,9950	-	-	-
10,0	500	49,97	0,02	0,9998	-	-	-
10,0	1000	73,70	0,03	0,8887	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

Assim como no modelo de pseudo-primeira ordem, o CA apresentou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção de BPA, nos diferentes sistemas estudados, contudo, os coeficientes de determinação obtidos para o CCA também são satisfatórios, principalmente nas condições de $C_0 = 500$ e dosagem de 10 g L^{-1} .

Os autores Sudhakar *et al.* (2015) obtiveram melhores resultados com ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com $R^2 = 0,9981$ na adsorção de BPA e q_e de 2,65 mg/g, quando $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e dosagem de 30 g L^{-1} de CCA. O mesmo foi observado por Chang *et al.* (2012), que obteve melhor ajuste cinético ao modelo de pseudo-segunda ordem para o BPA, utilizando carvão ativado produzido a partir da casca de arroz, a uma dosagem de 1 mg L^{-1} e concentração inicial do adsorvato variando entre 7 a 55 mg L^{-1} .

Balarak *et al.* (2019) realizaram estudo para a remoção de BPA em casca de arroz com ativação química, tendo os autores obtido um R^2 de 0,999, com a capacidade adsortiva $q_{e \text{ max}}$ de $21,45 \text{ mg g}^{-1}$ e tempo de contato de 150 minutos, com a dosagem de 4 g L^{-1} de adsorvente e concentração de BPA de 25 mg L^{-1} .

Do mesmo modo, Cavalcante (2021) obteve um bom ajuste com o modelo de pseudo-segunda ordem na remoção de BPA com a CCA ($R^2 = 0,998$), com q_e calculado de $5,31 \text{ mg g}^{-1}$ e uma constante do modelo (k_2) de $3,02 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e o q_e obtido experimentalmente foi igual a $6,24 \text{ mg g}^{-1}$. Assim como obtido no presente estudos, os dados obtidos no estudo de Cavalcante (2021) não se ajustaram adequadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem, por apresentar R^2 igual a 0,618 e valor de q_e calculado de $9,17 \times 10^{-2} \text{ mg g}^{-1}$, muito superior ao obtido experimentalmente.

Estudando os modelos cinéticos de adsorção de BPA utilizando carvão ativado, Koduru *et al.*, (2016) obtiveram resultado semelhante ao presente estudo, com $R^2 = 0,99$ indicando que a cinética de pseudo-segunda ordem foi bem ajustada aos dados da cinética de sorção, com os parâmetros utilizados por $C_0 = 10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,005 \text{ g L}^{-1}$ de adsorvente durante 360 minutos.

Quanto à constante de taxa de pseudo-segunda ordem (k_2), foi observado a diminuição com o aumento da concentração inicial de adsorvato, ou seja, os sítios de adsorção anteriormente disponíveis em concentrações mais baixas do adsorvato são reduzidos com o aumento da concentração o que torna o tempo de equilíbrio mais longo (Chinoune *et al.*, 2016).

Ainda, notavelmente, o aumento na concentração inicial (C_0) causa um aumento na capacidade de adsorção. Este comportamento é esperado uma vez que valores mais elevados de concentração de adsorvato (C_0) levam a uma maior força

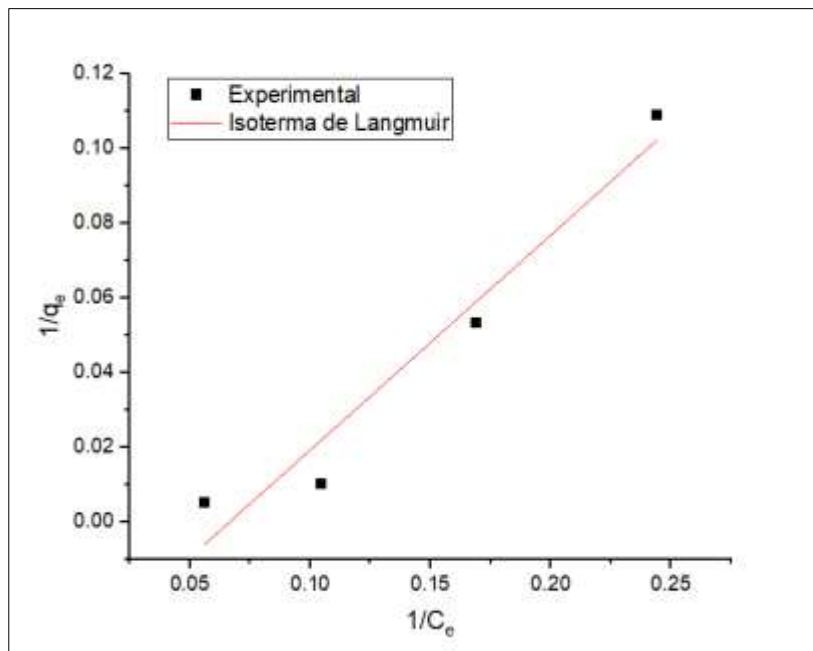
motriz para transferência de massa, conseqüentemente a um melhor emprego da capacidade adsortiva (Basu; Ghosh; Saha, 2018; Mahmoud *et al.*, 2012)

De fato, o modelo de pseudo-segunda ordem é relacionado a processos nos quais a adsorção ocorre em sítios específicos, promovendo, assim, preferencialmente, a quimissorção (Suzuki, 1990). Isso indica que o processo de adsorção química é altamente específico, envolvendo a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente. Sendo assim, as moléculas de BPA são atraídas para os centros ativos com a formação de monocamada de adsorvato.

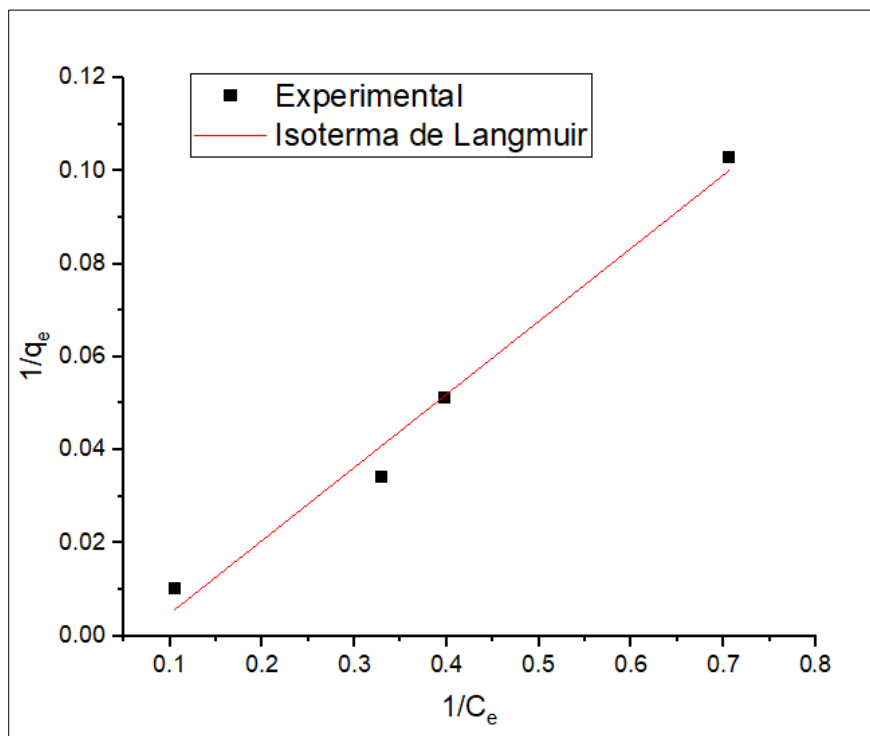
4.4.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção do BPA foram ajustadas ao modelo de *Langmuir* e *Freundlich*, com a concentração de 5 g L⁻¹ de CCA e CA. As Figura 24 e 25 apresentam os gráficos da isoterma de adsorção e as respectivas curvas obtidas pelo ajuste dos modelos de *Langmuir* e *Freundlich*, através da regressão linear.

Figura 24. Modelo linear de *Langmuir* para BPA com CCA e CA 5 g L⁻¹.



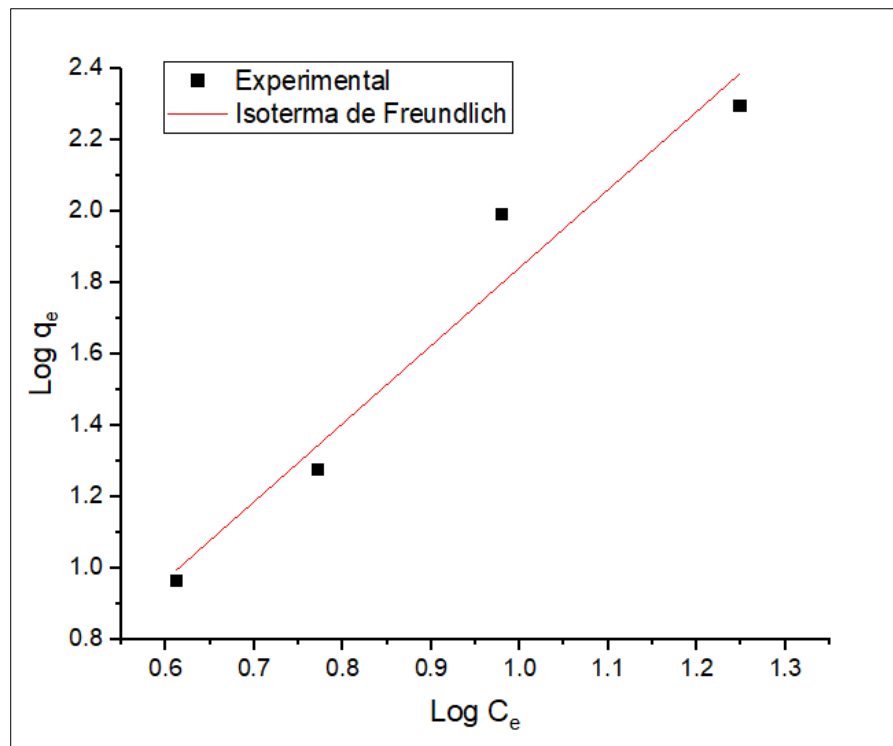
(a)



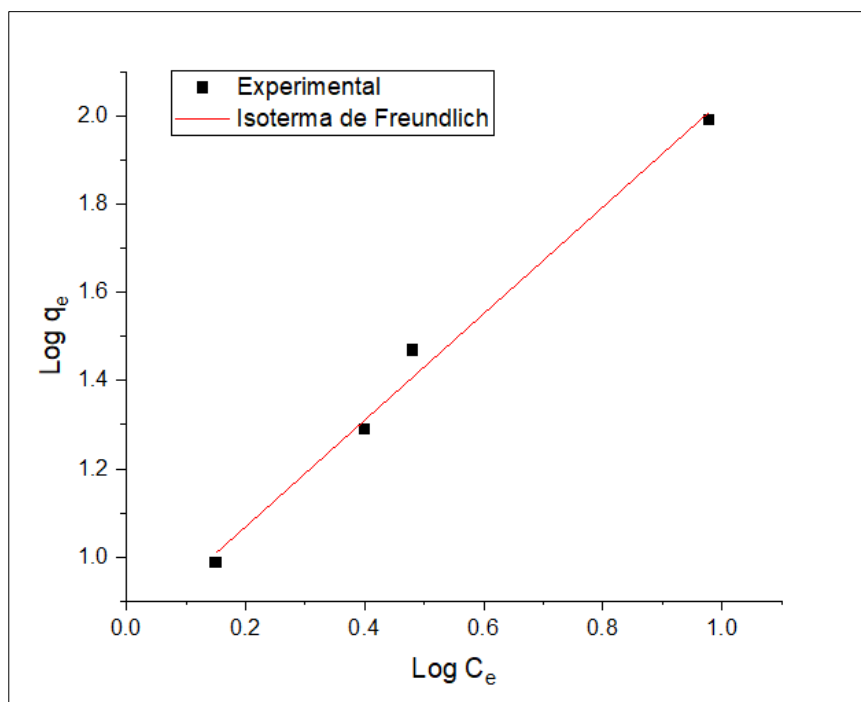
(b)

Legenda: (a) Cinza de Casca de Arroz; (b) Carvão Ativado.
 Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25. Modelo linear de *Freundlich* para BPA com CCA e CA 5 g L⁻¹.



(a)



(b)

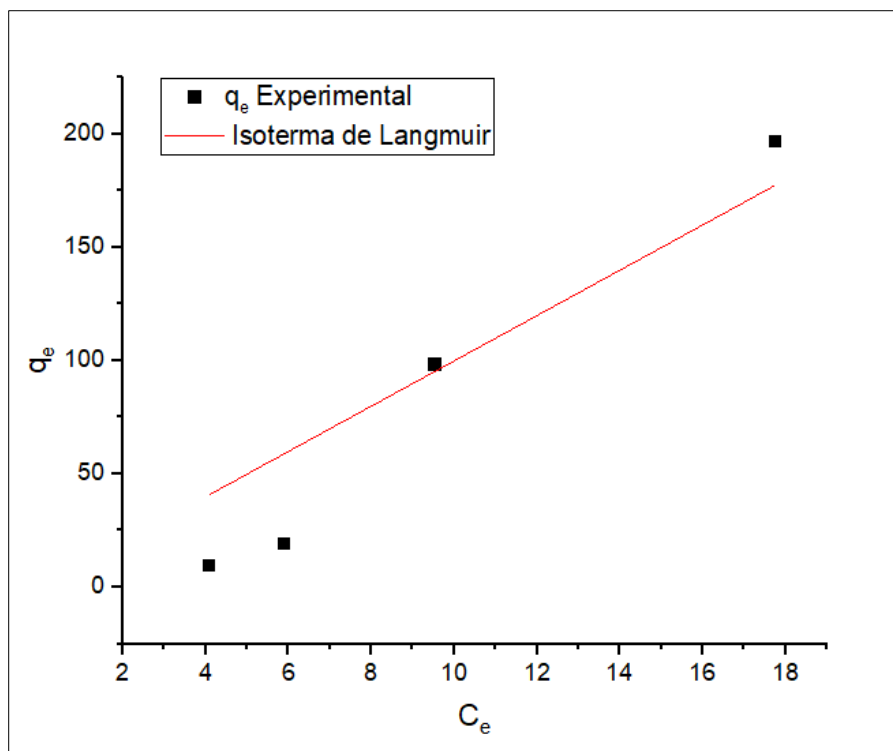
Legenda: (a) Cinza de Casca de Arroz; (b) Carvão Ativado.

Fonte: Elaborado pela autora.

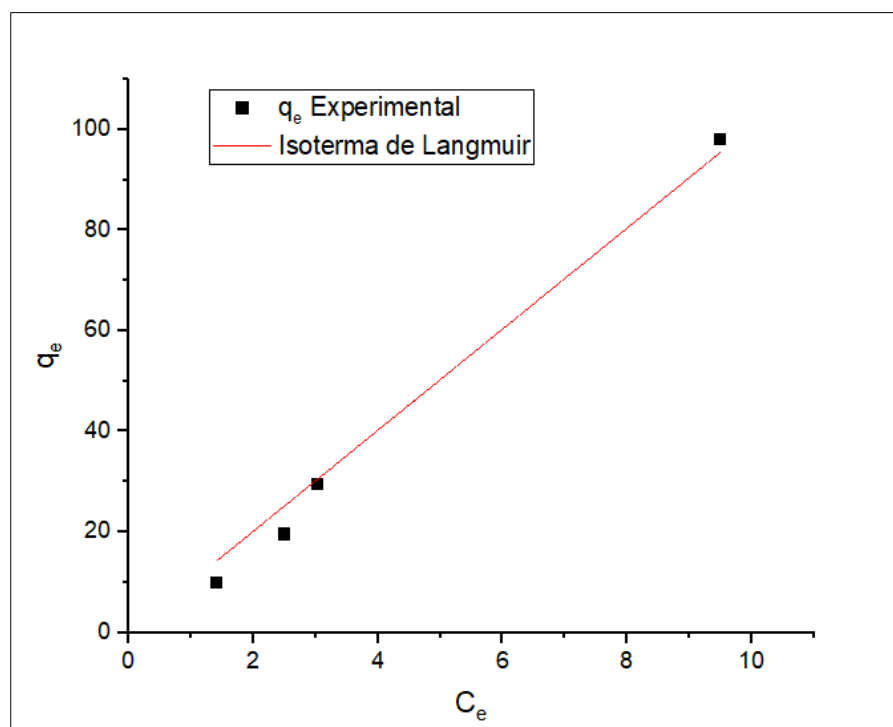
De acordo com o formato da curva da isoterma é possível obter informações sobre o processo de adsorção. Percebe-se que as curvas obtidas retratam isotermas lineares, que correspondem a relação entre a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente, sendo proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Nascimento *et al.*, 2014).

O uso de linearização em modelos de adsorção pode implicar em erro na estimativa dos parâmetros (Mazucheli; Achcar, 2002) portanto, grande parte dos autores indicam os modelos na sua forma não linear (Nascimento *et al.*, 2014). Sendo assim, os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* não-linearizados são representados através das curvas nas Figuras 26 e 27, dadas pela interpolação dos valores de q_e versus C_e .

Figura 26. Modelo não linear de *Langmuir* para BPA com CCA e CA 5 g L⁻¹.



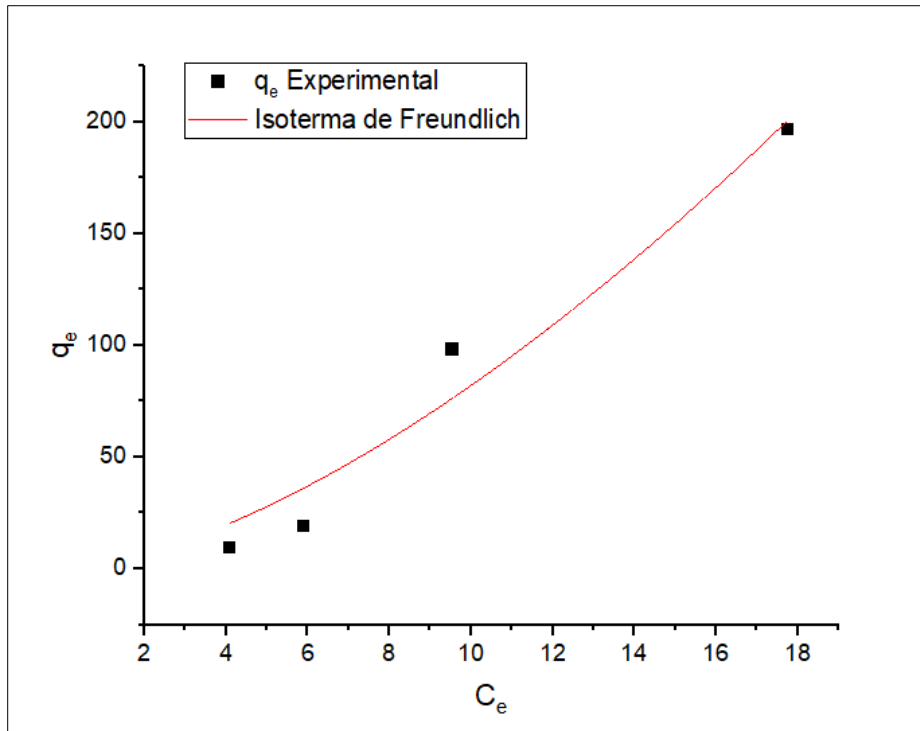
(a)



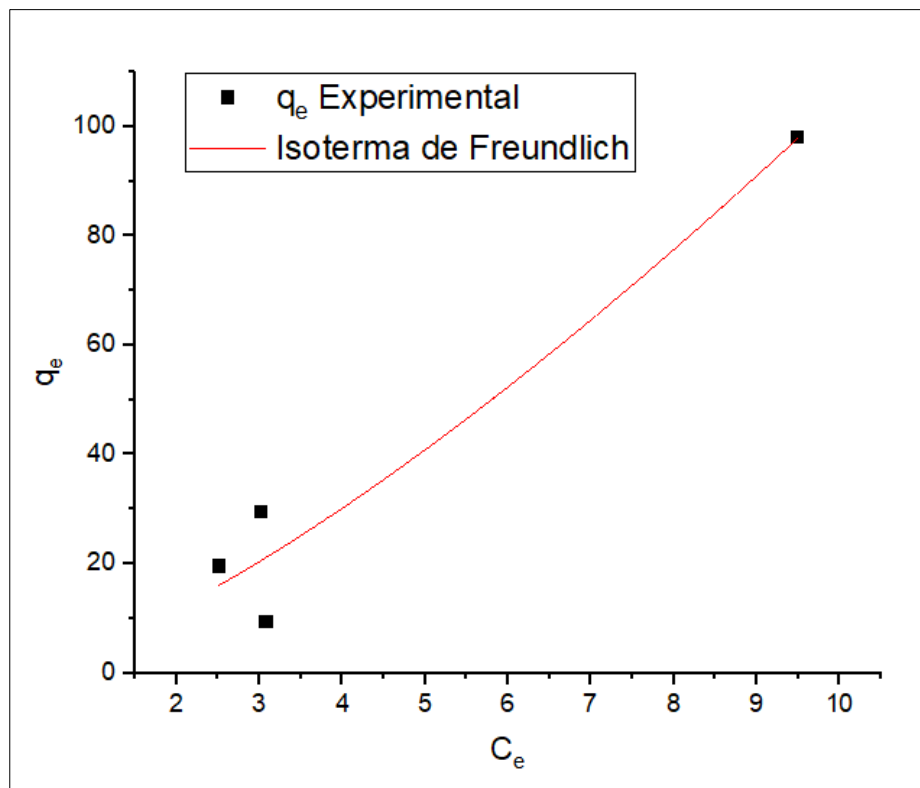
(b)

Legenda: (a) Cinza de Casca de Arroz; (b) Carvão Ativado.
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 27. Modelo não linear de *Freundlich* para BPA com CCA e CA 5 g L⁻¹.



(a)



(b)

Legenda: (a) Cinza de Casca de Arroz; (b) Carvão Ativado.
Fonte: Elaborado pela autora.

Por meio das curvas obtidas, ambos os adsorventes tiveram comportamentos semelhantes na interpolação não linear dos dados de q_e e C_e , não exibindo perfis favoráveis e/ou desfavoráveis, de acordo com a classificação de McCabe, Smith e Hariott (1993).

Segundo as classificações de isoterma, os modelos adquiridos representam isotermas lineares (*constant partition*), cujas possuem um início linear, indicando que o número de sítios ativos é constante, podendo provocar saturação da superfície, em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas adsorvidas (Souza, 2013).

Entre os modelos de isotermas, os parâmetros estimados são q_{\max} , definida pela capacidade máxima de adsorção e K_L , que é a constante de Langmuir; e para o modelo de Freundlich, estima-se a constante relacionada à heterogeneidade da superfície ($1/n$) e K_F que é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich. Os dados obtidos para os ensaios de isotermas foram submetidos aos ajustes de regressão linear e não linear, usando o programa *Microcal Origin™*. Os parâmetros calculados estão disponíveis na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros Isotérmicos de Langmuir e Freundlich quando aplicado regressão linear e não linear.

Regressão Linear							
Amostra	Langmuir				Freundlich		
	Q_{\max} (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	n	K_F (L.mg^{-1})	R^2
CCA	14,14	-183.923,00	-0.0005	0,95137	2,19	-6,34	0,95434
CA	6,36	-14,43	-0,0014	0,98349	1,21	1,46	0,99121

Regressão não-Linear							
Amostra	Q_{\max} (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L.mg^{-1})	R^2
	CCA	123.016.000,0	0.00000008	0,99991	0,86761	15.559,00	2,28
CA	6.452.961,10	0,00	0,99844	0,98734	13.616,00	4,57	0,95307

Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando os valores dos coeficientes de correlação para CCA, o modelo de Freundlich apresentou um ajuste mais satisfatório para o BPA, tanto para a regressão linear quanto para a não linear. A Isotherma de Freundlich geralmente se refere à adsorção em multicamadas e assume adsorção heterogênea como resultado

de diferenças nos sítios de sorção, com distribuição desigual do calor de adsorção e afinidades sobre superfícies heterogêneas (Dada; Adekola; Odebunmi, 2017). Em seguida, a quantidade adsorvida é a soma da sorção em todos os sítios (cada um com energia de ligação), com os sítios de ligação mais fortes sendo ocupados primeiro até que a energia de adsorção caia exponencialmente no final do processo de sorção. (Sartape *et al.*, 2017). Neste sentido, na CCA que apresenta uma superfície macroporosa observa-se uma maior tendência para formação de multicamadas para as moléculas maiores.

Li *et al.* (2017) revelaram que o modelo de Freundlich foi o melhor ajustado às isotermas de adsorção de BPA, utilizando *biochar* produzido de sabugo de milho e eucalipto globulus. O mesmo foi observado por Choi e Kan (2019), utilizando biochar derivado de alfafa na adsorção de BPA. No estudo, o modelo de Freundlich obtido apresentou $R^2 > 0,97$.

Quanto ao uso do adsorvente cinza de casca de arroz, não há um consenso entre as pesquisas realizadas para o melhor modelo. Sudhakar *et al.*, (2015) encontraram coeficiente de correlação $R^2 > 0,99$ ajustado ao modelo de Freundlich para a adsorção de BPA. Em contrapartida, a adsorção de BPA utilizando cinza de casca de arroz ajustou-se melhor ao modelo isotérmico de Langmuir, exibindo $R^2 > 0,99$ nos estudos de Cavalcante (2021) e Chang *et al.*, (2013).

Outros parâmetros adimensionais dos modelos de Langmuir (R_L) e Freundlich (n) indicam se o processo de adsorção é favorável. O parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L , apresentou valor de 0,99 no ajuste de regressão não linear para o CCA e 0,99844 para o CA, indicando que o processo de adsorção é favorável, já que os valores obtidos ficaram na faixa de $0 < R_L < 1$.

Para o parâmetro n do modelo de Freundlich, as isotermas apresentaram valores entre 1 e 10, indicando adsorção favorável. Importante salientar que quanto maior o valor de n , mais forte é a interação entre adsorbato e adsorvente. Desta forma, observa-se uma maior interação do BPA com a CCA.

Apesar dos valores favoráveis dados pelos parâmetros, a Q_{max} não se ajustou adequadamente aos ajustes de regressão linear e não linear. Além disso, Cavalcante (2021) obteve valores divergentes dos encontrados neste estudo, com Q_{max} de 154,17 $mg\ g^{-1}$ para a isoterma de Langmuir e 61,16 $mg\ g^{-1}$ para a isoterma de Freundlich,

ambos aplicados à regressão não linear, na adsorção de BPA utilizando CCA a uma dosagem de 0,4 g L⁻¹.

Da mesma forma, a Q_{\max} do CA também possui discrepâncias com demais estudos. Machado *et al.* (2015b) estudaram a adsorção de BPA utilizando carvão ativado de origem vegetal e betuminosa. Nos estudos isotérmicos, o modelo de Freundlich foi melhor ajustado, obtendo-se como parâmetros experimentais os valores de Kf igual a 19,36 e n de 3,85. A q_{\max} calculada variou entre 22,02 a 78,11 mg g⁻¹.

No estudo citado anteriormente, Sudhakar *et al.* (2015) encontrou resultados de R² semelhantes para o CCA e CA na adsorção de BPA, com q_{\max} de 10,55 mg g⁻¹ para o CCA e 3,84 mg g⁻¹ para o CA., ou seja, para a regressão linear e não linear, a q_{\max} obtida neste estudo foi superior ao apresentado por Sudhakar *et al.* (2015).

5 CONCLUSÃO

Os ensaios realizados neste estudo indicam o potencial do uso da cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para a adsorção de BPA, visto que os valores de remoção foram elevados e equivalentes aos resultados obtidos com carvão ativado, com reduções de até 99,7% de BPA.

Os adsorventes utilizados neste trabalho diferem-se na sua composição, visto que o CA é matéria orgânica carbonosa tratada termicamente, enquanto a CCA corresponde a uma matriz de sílica que suporta carbono residual tratado termicamente.

No que se refere à caracterização física, química e microestrutural, verifica-se que ambos os adsorventes são porosos e hidrofóbicos e apresentam valores de PCZ próximos à neutralidade. No entanto, diferenças foram evidenciadas entre os dois adsorventes (CCA e CA) que justificam a influência das propriedades dos materiais nos ensaios de adsorção. O carvão ativado apresenta microestrutura uniforme composta por micro e mesoporos e com a presença de grupos funcionais como ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis. Já a cinza de casca de arroz apresenta uma microestrutura heterogênea formada por macroporos, granulometria fina e presença das ligações Si-O e Si-O-H.

Os estudos cinéticos indicam que a CCA apresenta capacidade máxima de adsorção superior ao CA no tempo de equilíbrio de 60 minutos e apresentou maiores eficiências significativas ($p < 0,05$) em um maior número de sistemas: $C_0 = 50 \text{ ng L}^{-1}$, dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$, nos tempos 15, 30 e 60 minutos; $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$, dosagem $5,0 \text{ g L}^{-1}$, nos tempos de 30, 45 e 60 minutos, assim como na $C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$, dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, nos tempos 15 e 30 minutos.

A eficiência de adsorção de BPA pelo sistema com CA diferiu significativamente ($p < 0,05$) da CCA em 4 (quatro) tratamentos, sendo eles: $C_0 = 500 \text{ ng L}^{-1}$, dosagem $0,5 \text{ g L}^{-1}$, nos tempos de 15 e 45 minutos e quando $C_0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$, dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$, nos tempos 15 e 30 minutos. Nas demais condições avaliadas, não houve diferença significativa entre o uso de CCA ou CA.

Ambas as variáveis estudadas apresentaram diferenças significativas na eficiência de adsorção do BPA. A dosagem do adsorvente, que é um parâmetro de grande importância, não apresentou diferença significativa na maior parte dos

sistemas, entretanto, com base nos resultados significativos, atribuiu-se a dosagem de 5 g L^{-1} para a realização dos ensaios isotérmicos.

Embora os resultados positivos para a adsorção de BPA utilizando CCA, entre os modelos cinéticos avaliados, o CA apresentou melhor ajuste linear, com R^2 mínimo de 0,8672 e máximo de 0,9999, enquanto a CCA apresentou R^2 mínimo de 0,7966 e máximo de 0,9998, ambos para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Considerando ambos os adsorventes, o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos para o BPA, sugerindo que a adsorção química é a etapa determinante do processo. Para os ensaios realizados em diferentes concentrações iniciais de adsorvato ($50, 500$ e 1000 ng L^{-1}), observa-se que a constante de velocidade k_2 diminui à medida que a sua concentração aumenta, o que indica que os sítios de adsorção anteriormente disponíveis em concentrações mais baixas do adsorvato são reduzidos com o aumento da concentração o que torna o tempo de equilíbrio mais longo.

Para as condições avaliadas, a maioria das isotermas experimentais foram classificadas como isoterma linear, indicando que o número de sítios ativos é constante, podendo provocar saturação da superfície. Não houve uma concordância geral no ajuste dos modelos de isotermas, sendo que em algumas situações os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram coeficientes de correlação adequados. O modelo isotérmico de Freundlich foi melhor ajustado aos dados experimentais de BPA, com uso de CCA, aplicando-se a regressão não linear, obtendo R^2 de 0,9593, enquanto para o modelo isotérmico de Langmuir, o R^2 obtido foi de 0,86761. Para o CA, a melhor correlação ($R^2=0,99121$) se deu pelo modelo de Freundlich.

Os valores de remoção de BPA com cinza de casca de arroz variaram entre 7,485% e 99,704% e com carvão ativado entre 16,546% e 99,156%, indicando o potencial do uso da cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para a adsorção de BPA, em função da sua capacidade e disponibilidade. Os melhores resultados obtidos sugerem o uso de 5 g L^{-1} de CCA, durante o tempo de 60 min de tempo de contato.

REFERÊNCIAS

ABIFA. **Materiais para fundição - cálculo das características granulométricas**. [S. l.: s. n.], 2015.

ACERO, Juan L.; BENITEZ, F. Javier; REAL, Francisco J.; RODRIGUEZ, Elena. Elimination of Selected Emerging Contaminants by the Combination of Membrane Filtration and Chemical Oxidation Processes. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.L.], v. 226, n. 5, p. 1-14, 12 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-015-2404-8>.

ADAMSON, A; GAST, A.. **Physical chemistry of surfaces-Wiley (1997).pdf**. [S. l.: s. n.], 1997.

AHMAD, M.; ESKICIOGLU, C. Fate of sterols, polycyclic aromatic hydrocarbons, pharmaceuticals, ammonia and solids in single-stage anaerobic and sequential anaerobic/aerobic/anoxic sludge digestion. **Waste Management**, [s. l.], v. 93, p. 72–82, 2019.

AHMED, Mohammad Boshir; ZHOU, John L.; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 532, p. 112-126, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.130>.

AKBAR Ali A.; K, Karthikeyan R.; M, Sentamil Selvan; RAI, Mithilesh K.; PRIYADHARSHINI, Madhangi; N, Maheswari; G, Janani Sree; C, Padmanaban V.; SINGH, R. S.. Removal of Reactive Orange 16 by adsorption onto activated carbon prepared from rice husk ash: statistical modelling and adsorption kinetics. **Separation Science And Technology**, [S.L.], v. 55, n. 1, p. 26-34, 25 dez. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2018.1559856>.

AL-MUSAWI, Tariq J.; MENGELIZADEH, Nezamaddin; GANJI, Fatemeh; WANG, Chongqing; BALARAK, Davoud. Preparation of multi-walled carbon nanotubes coated with CoFe₂O₄ nanoparticles and their adsorption performance for Bisphenol A compound. **Advanced Powder Technology**, [S.L.], v. 33, n. 2, p. 103438, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2022.103438>.

ALKHATIB, Amira; AYARI, Mohamed A.; HAWARI, Alaa H. Fouling mitigation strategies for different foulants in membrane distillation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 167, p. 108517, 2021.

ALMEIDA, Arthur da Silva Vasconcelos de; MASTELARO, Valmor Roberto; SILVA, Meuris Gurgel Carlos da; PREDIGER, Patricia; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Adsorption of 17 α -ethinylestradiol onto a novel nanocomposite based on graphene oxide, magnetic chitosan and organoclay (GO/mCS/OC): kinetics, equilibrium, thermodynamics and selectivity studies. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 47, p. 102729, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102729>.

ALVER, Erol; METIN, Ayşegül Ülkü; BROUERS, Francois. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 154, p. 104–113, 2020.

ANDRADE, Mam. Avaliação do potencial de aplicação de biochar para remoção de metais e bisfenol A em sistemas aquosos. [s. l.], 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/157481>.

ANDRADE, Minéia Aparecida de Moraes de. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE BIOCHAR PARA REMOÇÃO DE METAIS E BISFENOL A EM SISTEMAS AQUOSOS**. 2018. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba, 2018.

ANVISA. **Bisfenol - A**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/alimentos/bisfenol-a>.

AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522013000300187&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 9 fev. 2023.

ARAMPATZIDOU, Anastasia C.; DELIYANNI, Eleni A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 466, p. 101–112, 2016.

ARAÚJO, Ronaldo Kanopf de. **Redução de micropoluentes por sistema de tanque séptico e wetland construído vertical com recirculação**. 2018. 163 f. - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA, [s. l.], 2018.

ARAÚJO, Paulo Cardozo Carvalho *et al.* Uso de carvão ativado na remoção de CO₂. **Scientia Plena**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 1–9, 2018.

ARMESTO, L.; BAHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J.. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 23, n. 3, p. 171-179, set. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534\(02\)00046-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534(02)00046-6).

AZADI, Fatemeh; SAADAT, Solmaz; KARIMI-JASHNI, Ayoub. Experimental Investigation and Modeling of Nickel Removal from Wastewater Using Modified Rice Husk in Continuous Reactor by Response Surface Methodology. **Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 315–323, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40996-017-0090-z>.

BALARAK, Davoud; MOSTAFAPOUR, Ferdos Kord; LEE, Seung Mok; JEON, Choong. Adsorption of Bisphenol A Using Dried Rice Husk: equilibrium, kinetic and

thermodynamic studies. **Applied Chemistry For Engineering**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 316-323, 10 jun. 2019. <http://dx.doi.org/10.14478/ACE.2019.1013>.

BAI, Xuelian; ACHARYA, Kumud. Removal of seven endocrine disrupting chemicals (EDCs) from municipal wastewater effluents by a freshwater green alga. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 247, p. 534-540, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.075>

BAO, Lian-Jun; WEI, Yan-Li; YAO, Yao; RUAN, Qin-Qin; ZENG, Eddy Y.. Global trends of research on emerging contaminants in the environment and humans: a literature assimilation. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 1635-1643, 7 ago. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3404-8>.

BARBOZA, Luís Gabriel A.; CUNHA, Sara C.; MONTEIRO, Carolina; FERNANDES, José O.; GUILHERMINO, Lúcia. Bisphenol A and its analogs in muscle and liver of fish from the North East Atlantic Ocean in relation to microplastic contamination. Exposure and risk to human consumers. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 393, p. 122419, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122419>.

BASU, Sankhadeep; GHOSH, Gourab; SAHA, Sudeshna. Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 117, p. 125–142, 2018.

BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A.. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments. **Adsorption**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 219-228, 2000. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1008937210953>.

BECKER, Raquel Wielens; IBÁÑEZ, Maria; LUMBAQUE, Elisabeth Cuervo; WILDE, Marcelo Luís; ROSA, Tainá Flores da; HERNÁNDEZ, Félix; SIRTORI, Carla. Investigation of pharmaceuticals and their metabolites in Brazilian hospital wastewater by LC-QTOF MS screening combined with a preliminary exposure and in silico risk assessment. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 699, p. 134218, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134218>.

BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 168, p. 885–902, 2017.

BISOGNIN, Ramiro Pereira; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis; PRESTES, Osmar Damian; ZANELLA, Renato. Occurrence and fate of pharmaceuticals in effluent and sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 42, n. 15, p. 2292-2303, 17 dez. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2019.1701561>

BISWAS, Pinakshi; VELLANKI, Bhanu Prakash; KAZMI, Absar Ahmad. Investigating a broad range of emerging contaminants in a set of anthropogenically impacted environmental compartments. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 824, p.

153757, 2022.

BOLIGON, Jacqueline. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ SOLÚVEL**. 2015. 79 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos., Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná., Londrina, 2015.

BORRULL, Josep; COLOM, Agustí; FABREGAS, Josepa; BORRULL, Francesc; POCURULL, Eva. Presence, behaviour and removal of selected organic micropollutants through drinking water treatment. **Chemosphere**, [S.L.], v. 276, p. 130023, ago. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130023>.

BOUSTRON, Claude F.; CANDELONE, Jean-Pierre; HONG, Sungmin. Greenland snow and ice cores: unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the northern hemisphere by lead and other heavy metals. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 160-161, p. 233-241, jan. 1995. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04359-9](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04359-9).

BRANDÃO, Ana Carolina Tolentino; QUEIROZ, Vânia; SILVA, Ramon Geraldo Campos. Síntese E Caracterização De Carvão Ativado Quimicamente Com H₃PO₄ E NaOH À Partir Da Casca De Pequi (Caryocar Brasiliense). **Brazilian Journal of Development**, [s. /], v. 6, n. 8, p. 60945–60962, 2020.

CAETANO, Marcelo Oliveira. **Equipamento compacto para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por BTEX e TPH**. 2014. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). 2014.

CAETANO, M. O.; SCHNEIDER, I. A. H.; GOMES, L. P.; KIELING, A. G.; MIRANDA, L. A. S.. A compact remediation system for the treatment of groundwater contaminated with BTEX and TPH. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 38, n. 11, p. 1408-1420, 27 set. 2016. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1231222>.

CAETANO, Marcelo Oliveira; KIELING, Amanda Gonçalves; RAIMONDI, Rafael Luis; GOMES, Luciana Paulo; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. Ecotoxicity tests with *Allium cepa* to determine the efficiency of rice husk ash in the treatment of groundwater contaminated with benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 13, p. 12849-12858, 23 fev. 2018. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-1512-6>.

CALDAS, Sergiane; ARIAS, Jean; ROMBALDI, Caroline; MELLO, Lucas; CERQUEIRA, Maristela; MARTINS, Ayrton; PRIMEL, Ednei. Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: data on 4-year monitoring. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 71-80, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180154>.

CAMBUIM, Karina Beltrão. **CARVÃO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍÁ**

ATIVADO QUIMICAMENTE COM H₃PO₄ E FISICAMENTE COM VAPOR D'ÁGUA: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES. 2009. 139 f. [s. l.], Universidade Federal da Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Química TESE

CAMPANHA, Mariele B.; AWAN, Almas Taj; SOUSA, Diana N. R. de; GROSSELI, Guilherme M.; MOZETO, Antonio A.; FADINI, Pedro S.. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 22, n. 10, p. 7936-7947, 18 dez. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>.

CAMPESTRINI, Iolana; JARDIM, Wilson F. Occurrence of cocaine and benzoylecgonine in drinking and source water in the São Paulo State region, Brazil. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 576, p. 374–380, 2017.

CARDOSO, Carolina; VITALI, Luciano. Chitosan Versus Chitosan-Vanillin Modified: An Evaluation of the Competitive Adsorption of Five Emerging Contaminants. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 232, n. 5, 2021.

CARVALHO, L. A.S.J. *et al.* Efficiency of activated carbons and natural bentonite to remove direct orange 39 from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 103496, 2019.

CASTILLO-ZACARÍAS, Carlos; BAROCIO, Mario E.; HIDALGO-VÁZQUEZ, Enrique; SOSA-HERNÁNDEZ, Juan Eduardo; PARRA-ARROYO, Lizeth; LÓPEZ-PACHECO, Itzel Y.; BARCELÓ, Damià; IQBAL, Hafiz N.M.; PARRA-SALDÍVAR, Roberto. Antidepressant drugs as emerging contaminants: occurrence in urban and non-urban waters and analytical methods for their detection. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 757, p. 143722, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143722>.

CAVALCANTE, Luan Costa. **Remoção De Preto Reativo 5 E Bisfenol a Por Adsorção Com Carvão Ativado E Cinza De Casca De Arroz.** 2021. 92 f. - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, [s. l.], 2021.

CHANG, Ken Lin *et al.* Adsorption Studies on the Removal of an Endocrine-Disrupting Compound (Bisphenol A) using Activated Carbon from Rice Straw Agricultural Waste. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, [s. l.], v. 47, n. 10, p. 1514–1521, 2012.

CHINOUNE, Kheira; BENTALEB, Kahina; BOUBERKA, Zohra; NADIM, Abdelouahab; MASCHKE, Ulrich. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 123, p. 64-75, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.006>.

CHOI, Yong Keun; KAN, Eunsung. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of alfalfa-derived biochar for the adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole in water. **Chemosphere**, [s. l.], v. 218, p. 741–748, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.151>.

CLARKE, Bradley O.; SMITH, Stephen R. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. **Environment International**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 226–247, 2011.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira. **Boletim da Safra 2021**, [s. l.], v. 9, n. Terceiro levantamento, p. 60, 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/>.

CORDEIRO, Luciana de Nazare Pinheiro. **Analysis of variation of the index of amorfization of the rice husk ash on the pozzolanic activity** (in Portuguese). [s. l.], p. 1–98, 2009. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/17032/000709056.pdf?sequence=1>.

COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo (III) pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, SP, 2000.

COSTA, José Arnaldo Santana; PARANHOS, Caio Marcio. Evaluation of rice husk ash in adsorption of Remazol Red dye from aqueous media. **Sn Applied Sciences**, [S.L.], v. 1, n. 5, p. 1-8, 3 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-0436-1>.

COSTA, A. S. *et al.* Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 105, p. 31–39, 2012.

COSTA, Elizângela Pinheiro; STARLING, Maria Clara Vieira Martins; AMORIM, Camila C.. Simultaneous removal of emerging contaminants and disinfection for municipal wastewater treatment plant effluent quality improvement: a systemic analysis of the literature. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 28, n. 19, p. 24092-24111, 14 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-021-12363-5>.

COUTO, Jarina Maria S.; SOUZA, Andreza de L.; MACHADO, Carla Rênes de A.; ALMEIDA, Ronei de; SALOMÃO, André Luís de Sá; CAMPOS, Juacyara C.. Adsorption of Bisphenol S from aqueous solution on powdered activated carbon and chronic toxicity evaluation with microcrustacean *Ceriodaphnia dubia*. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 37, p. 101490, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101490>.

CUNHA, Danieli L.; MUYLEAERT, Samuel; NASCIMENTO, Marília T. L.; FELIX, Louise C.; GOMES, Giselle; BILA, Daniele M.; FONSECA, Estefan M.. Occurrence of emerging contaminants and analysis of oestrogenic activity in the water and sediments from two coastal lagoons in south-eastern Brazil. **Marine And Freshwater Research**, [S.L.], v. 72, n. 2, p. 213, 2021. CSIRO Publishing. <http://dx.doi.org/10.1071/mf19391>.

DADA, Adewumi O.; ADEKOLA, Folahan A.; ODEBUNMI, Ezekiel O. **Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic studies of liquid phase adsorption**

of Pb 2+ onto wood activated carbon supported zerovalent iron (WAC-ZVI) nanocomposite . [S. l.: s. n.], 2017.

DEEMTER, Dennis; OLLER, Isabel; AMAT, Ana M.; MALATO, Sixto. Advances in membrane separation of urban wastewater effluents for (pre)concentration of microcontaminants and nutrient recovery: a mini review. **Chemical Engineering Journal Advances**, [S.L.], v. 11, p. 100298, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.100298>.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 818–821, 2002.

DHANGAR, Kiran; KUMAR, Manish. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 738, n. 336, p. 140320, 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140320>.

DHIMOLEA, Eugen; WADIA, Perinaaz R.; MURRAY, Tessa J.; SETTLES, Matthew L.; TREITMAN, Jo D.; SONNENSCHNEIN, Carlos; SHIODA, Toshi; SOTO, Ana M.. Prenatal Exposure to BPA Alters the Epigenome of the Rat Mammary Gland and Increases the Propensity to Neoplastic Development. **Plos One**, [S.L.], v. 9, n. 7, p. 1-9, 2 jul. 2014. Public Library of Science (PLoS). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0099800>.

EVERS, Mareike; LANGE, Ruben-Laurids; HEINZ, Eva; WICHERN, Marc. Simultaneous powdered activated carbon dosage for micropollutant removal on a municipal wastewater treatment plant compared to the efficiency of a post treatment stage. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 47, p. 102755, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102755>.

FARD, Mohammad Alizadeh; VOSOOGH, Ali; BARKDOLL, Brian; AMINZADEH, Behnoush. Using polymer coated nanoparticles for adsorption of micropollutants from water. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 531, p. 189-197, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.008>.

FARIAS, M. B.; SILVA, M. G.C.; VIEIRA, M. G.A. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto organoclay: Experimental design, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, [s. l.], v. 395, p. 695–707, 2022.

FENT, K; A WESTON,.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, [S.L.], v. 76, n. 2, p. 122-159, 10 fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>.

FERNANDES, Iara J.; CALHEIRO, Daiane; KIELING, Amanda G.; MORAES, Carlos A.M.; ROCHA, Tatiana L.A.C.; BREHM, Feliciane A.; MODOLO, Regina C.e.. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, [S.L.], v. 165, p. 351-359, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>.

FERNANDES, Annabel; PEREIRA, Christopher; KOZIOŁ, Violeta; PACHECO, Maria José; CIRÍACO, Lurdes; LOPES, Ana. Emerging contaminants removal from effluents with complex matrices by electrooxidation. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 740, p. 140153, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140153>.

FERRO, Waldir P.; E SILVA, Leonardo G.A.; WIEBECK, Hélio. Study of the use of rice husk ash as filler in polyamide 6 and polyamide 6.6 matrices. **Polimeros**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 240–243, 2007.

FOLETTTO, Edson Luiz *et al.* Applicability of rice husk ash. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

FONSECA, Natalia Alice Vargas da. **Utilização da casca de banana como biossorvente na remoção de cromo hexavalente em efluente sintético**. 2020. 88 f. - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, [s. l.], 2020.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FREITAS, Michele Daros. **ANÁLISE DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO MUNICÍPIO DE CRICIÚMA, SC**. 2018. 0–97 f. - UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC, [s. l.], 2018.

FROEHNER, Sandro; PICCIONI, Willian; MACHADO, Karina Scurupa; AISSE, Miguel Mansur. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.L.], v. 216, n. 1-4, p. 463-471, 20 jul. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-0545-3>.

GAO, Qun; DONG, Qiang; WU, Linwei; YANG, Yunfeng; HALE, Lauren; QIN, Ziyang; XIE, Changyi; ZHANG, Qiuting; VAN NOSTRAND, Joy D.; ZHOU, Jizhong. Environmental antibiotics drives the genetic functions of resistome dynamics. **Environment International**, [S.L.], v. 135, p. 105398, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2019.105398>.

GEENS, Tinne; AERTS, Dominique; BERTHOT, Carl; BOURGUIGNON, Jean-Pierre; GOEYENS, Leo; LECOMTE, Philippe; MAGHUIN-ROGISTER, Guy; PIRONNET, Anne-Madeleine; PUSSEMIER, Luc; SCIPPO, Marie-Louise. A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. **Food And Chemical Toxicology**, [S.L.], v. 50, n. 10, p. 3725-3740, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2012.07.059>.

GEORGIEVA, Velyana G.; TAVLIEVA, Mariana P.; GENIEVA, Svetlana D.; VLAEV, Lyubomir T.. Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 208, p. 219-226, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.047>

GHIACI, M.; ABBASPUR, A.; KIA, R.; SEYEDEYN-AZAD, F.. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-

synthesized MCM-41. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 40, n. 3, p. 217-229, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.001>.

GOGOI, Anindita; MAZUMDER, Payal; TYAGI, Vinay Kumar; CHAMINDA, G.G. Tushara; AN, Alicia Kyoungjin; KUMAR, Manish. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwater For Sustainable Development**, [S.L.], v. 6, p. 169-180, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.

GOMES, L. P.; GONÇALVES KIELING, A.; OLIVEIRA CAETANO, M.; HOMRICH SCHNEIDER, I. A.; MENDES MORAES, C. A. RICE HUSK ASH WASTE IN REMEDIATION AREAS CONTAMINATED BY HYDROCARBONS. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 139–156, 2016. Disponível em: <https://www.revistas.unam.mx/index.php/aidis/article/view/52046>.

GROSHART, C.P.; OKKERMAN, P.C.; PIJNENBURG, A.M.C.M. Chemical study on Bisphenol A. **Ministerie van Verkeer en Waterstaat**, [s. l.], p. 1–94, 2001.

GROSSELI, Guilherme Martins. **CONTAMINANTES EMERGENTES EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO AERÓBIA E ANAERÓBIA**. 2016. 139 f. - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, [s. l.], 2016.

GUILLOSSOU, Ronan; ROUX, Julien Le; MAILLER, Romain; VULLIET, Emmanuelle; MORLAY, Catherine; NAULEAU, Fabrice; GASPERI, Johnny; ROCHER, Vincent. Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: what are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment?. **Chemosphere**, [S.L.], v. 218, p. 1050-1060, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>.

GUO, Hong *et al.* Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 115, p. 177–185, 2015.

GUPTA, Author Ashwin. Bisphenol-A. [s. l.], v. 4, p. 1–6, 2014.

GURAV, Ranjit *et al.* Adsorptive removal of synthetic plastic components bisphenol-A and solvent black-3 dye from single and binary solutions using pristine pinecone biochar. **Chemosphere**, [s. l.], v. 296, p. 134034, 2022.

HAN, Xinhong; LIANG, Jiacheng; FUKUDA, Suneerat; ZHU, Lingjun; WANG, Shurong. Sodium alginate–silica composite aerogels from rice husk ash for efficient absorption of organic pollutants. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 159, p. 106424, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106424>.

HE, Songjie; LI, Mingyuan; JIN, Jun; WANG, Ying; BU, Yunjie; XU, Meng; YANG, Xianfeng; LIU, Anming. Concentrations and trends of halogenated flame retardants in the pooled serum of residents of Laizhou Bay, China. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [S.L.], v. 32, n. 6, p. 1242-1247, 10 abr. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.2172>.

HERNÁNDEZ-ABREU, A.B.; ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; ÁGUEDA, V.I.; LARRIBA, M.; DELGADO, J.A.; CALVO, P.A.; GARCÍA, J.. Enhanced removal of the endocrine disruptor compound Bisphenol A by adsorption onto green-carbon materials. Effect of real effluents on the adsorption process. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 266, p. 110604, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110604>.

HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5).

HOSSAIN, S. K.S.; MATHUR, Lakshya; ROY, P. K. Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 299–313, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210>.

HUELSMANN, Ricardo; MARTENDAL, Edmar. A Simple and Effective Liquid-Liquid-Liquid Microextraction Method with Ultraviolet Spectrophotometric Detection for the Determination of Bisphenol A in Aqueous Matrices and Plastic Leachates. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 1575-1584, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200043>.

HUMMADI, Khalid Khazzal; LUO, Sha; HE, Songbo. Adsorption of methylene blue dye from the aqueous solution via bio-adsorption in the inverse fluidized-bed adsorption column using the torrefied rice husk. **Chemosphere**, [s. l.], v. 287, p. 131907, 2022.

IACKS, Jonathan Aires. **Uso de cinza de casca de arroz para obtenção de blocos de concreto para pavimentação**. 2018. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

IBGE. Indicadores IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Estatística da Produção Agrícola. **ibge**, [s. l.], p. 148, 2019. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=72415>.

JOSEPH, Lesley; BOATENG, Linkel K.; FLORA, Joseph R.V.; PARK, Yong-Gyun; SON, Ahjeong; BADAWY, Mohammed; YOON, Yeomin. 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**, [S.L.], v. 107, p. 37-47, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.012>.

JUNG, Chanil; SON, Ahjeong; HER, Namguk; ZOH, Kyung-Duk; CHO, Jaeweon; YOON, Yeomin. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: a review. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 27, p. 1-11, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.035>.

KASONGA, Teddy Kabeya; COETZEE, Martie A.A.; KAMIKA, Ilunga; NGOLE-JEME,

Veronica M.; MOMBA, Maggy Ndombo Benteke. Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: a review. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 277, p. 111485, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111485>.

KATSIGIANNIS, A.; NOUTSOPOULOS, C.; MANTZIARAS, J.; GIOLDASI, M.. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 280, p. 49-57, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.109>.

KAWA, Iram Ashaq; MASOOD, Akbar; FATIMA, Qudsia; MIR, Shahnaz Ahmad; JEELANI, Humira; MANZOOR, Saika; RASHID, Fouzia. Endocrine disrupting chemical Bisphenol A and its potential effects on female health. **Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 803-811, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsx.2021.03.031>.

KIELING, AMANDA GONÇALVES. **Adsorção de BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - em cinza de casca de arroz e carvão ativado**. 2016. 171 f. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS, [s. l.], 2016.

KODURU, Janardhan Reddy *et al.* Effective removal of bisphenol A (BPA) from water using a goethite/activated carbon composite. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 103, p. 87–96, 2016.

KOZYATNYK, Ivan; OESTERLE, Pierre; WURZER, Christian; MAŁEK, Ondřej; JANSSON, Stina. Removal of contaminants of emerging concern from multicomponent systems using carbon dioxide activated biochar from lignocellulosic feedstocks. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 340, p. 125561, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125561>.

KRAMER, Rafael D.; FILIPPE, Tais C.; PRADO, Marcelo R.; AZEVEDO, Júlio César R. de. The influence of solid-liquid coefficient in the fate of pharmaceuticals and personal care products in aerobic wastewater treatment. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 25, p. 25515-25525, 28 jun. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-2609-7>.

KULKARNI, Prasanna P; SIDDESWARAPPA, B. A study on microstructure and mechanical behaviour of AA6063 metal matrix composite reinforced with areca sheath ash (ASA) and rice husk ash (RHA). **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 52, p. 445–451, 2022.

KUMAR, Rohitashw; QURESHI, Mahrukh; VISHWAKARMA, Dinesh Kumar; AL-ANSARI, Nadhir; KURIQI, Alban; ELBELTAGI, Ahmed; SARASWAT, Anuj. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. **Case Studies In Chemical And Environmental Engineering**, [S.L.], v. 6, p. 100219, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>.

KUMAR, Vineet; AGRAWAL, Sakshi; BHAT, Sartaj Ahmad; AMÉRICO-PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê; SHAHI, Sushil Kumar; KUMAR, Sunil. Environmental impact,

health hazards, and plant-microbes synergism in remediation of emerging contaminants. **Cleaner Chemical Engineering**, [S.L.], v. 2, p. 100030, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clce.2022.100030>.

KUMAR, Upendra; BANDYOPADHYAY, Manas. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 97, n. 1, p. 104–109, 2006.

LAPWORTH, D.J.; BARAN, N.; STUART, M.e.; WARD, R.s.. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 163, p. 287-303, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>.

LEÃO, Rosineide Miranda. Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno. 2012. 89 p. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM-168ª/2012. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF,.

LEE, Jiyun; MOON, Kyong Whan; JI, Kyunghee. Systematic review of exposure to bisphenol a alternatives and its effects on reproduction and thyroid endocrine system in zebrafish. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 1–24, 2021.

LI, Jing; LIANG, Ni; JIN, Xiuqi; ZHOU, Dandan; LI, Hao; WU, Min; PAN, Bo. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes. **Chemosphere**, [S.L.], v. 171, p. 66-73, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.041>.

LIANG, Liping; ZHANG, Jing; FENG, Pian; LI, Cong; HUANG, Yuying; DONG, Bingzhi; LI, Lina; GUAN, Xiaohong. Occurrence of bisphenol A in surface and drinking waters and its physicochemical removal technologies. **Frontiers Of Environmental Science & Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 16-38, fev. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-014-0697-2>.

LIMA, Diego R. S.; AFONSO, Robson J. C. F.; LIBÂNIO, Marcelo; AQUINO, Sérgio F. de. EVALUATION OF REMOVAL OF PHARMACEUTICALS AND ENDOCRINE DISRUPTERS IN DRINKING WATER BY CLARIFICATION AT BENCH SCALE. **Química Nova**, [S.L.], p. 783-788, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140126>.

LIU, Jianchao; ZHANG, Lingyu; LU, Guanghua; JIANG, Runren; YAN, Zhenhua; LI, Yiping. Occurrence, toxicity and ecological risk of Bisphenol A analogues in aquatic environment – A review. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 208, p. 111481, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111481>.

LIU, Ze-Hua; KANJO, Yoshinori; MIZUTANI, Satoshi. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 407, n. 2, p. 731-748, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.039>.

LUCARINI, Fiorella; KRASNIQI, Tropoja; ROSSET, Gaëlle Bailat; ROTH, Nicolas; HOPF, Nancy B; BROILLET, Marie-Christine; STAEDLER, Davide. Exposure to New Emerging Bisphenols Among Young Children in Switzerland. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [S.L.], v. 17, n. 13, p. 4793, 3 jul. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph17134793>.

LUO, Yunlong; GUO, Wenshan; NGO, Huu Hao; NGHIEM, Long Duc; HAI, Faisal Ibney; ZHANG, Jian; LIANG, Shuang; WANG, Xiaochang C.. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 473-474, p. 619-641, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.

LUZ, A.D. **Aplicação de Processos Adsorptivos na Remoção de Compostos Btx Presentes em Efluentes Petroquímicos**. [s. l.], p. 174, 2009.

MACHADO, Kelly C.; GRASSI, Marco Tadeu; VIDAL, Cristiane; PESCARA, Igor C.; JARDIM, Wilson F.; FERNANDES, Andreia N.; SODRÉ, Fernando F.; ALMEIDA, Fernanda V.; SANTANA, Joyce S.; CANELA, Maria Cristina. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 572, p. 138-146, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>.

MACHADO, Carla Rênes Alencar; SILVA, Yuri Gomes Leite e; PEREIRA, Luiza Penna Santos; SAGGIORO, Enrico Mendes; CAMPOS, Juacyara Carbonelli. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados de diferentes matrizes carbonáceas. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 915-927, 28 out. 2015. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1698>.

MAGRO, Jacir dal; OLIVO, Valdir Eduardo; TANSINI, Andréia; CARASEK, Fábio; CORDENUZZI, Dórys; FERNANDES, Suellen; FIORI, Marcio Antônio; FRAGOSO, Alex. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], p. 286-297, 18 dez. 2014. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/1980-993x>.

MAHMOUD, Dalia Khalid *et al.* Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 181-182, p. 449-457, 2012.

MARSON, Eduardo O.; PANIAGUA, Cleiseano E.s.; GOMES JÚNIOR, Oswaldo; GONÇALVES, Bárbara R.; SILVA, Valdislaine M.; RICARDO, Ivo A.; STARLING, Maria Clara V. M.; AMORIM, Camila C.; TROVÓ, Alam G.. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 836, p. 155605, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605>.

MAZUCHELI, Josmar; ACHCAR, Jorge Alberto. Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum. Technology**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 1761–1770, 2002. Disponível em: <http://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/2551>.

MAZUR, Luciana P.; CECHINEL, Maria A.P.; SOUZA, Selene M.A. Guelli U. de; BOAVENTURA, Rui A.R.; VILAR, Vítor J.P.. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: a review. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 223, p. 215-253, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.086>.

MCCABE, Warren L; SMITH, Julian C; HARIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. [S. l.: s. n.], 1993.

MELO, Suzyéth M.; BRITO, Natilene M. Analysis and occurrence of endocrine disruptors in Brazilian water by HPLC-fluorescence detection. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 225, n. 1, 2014.

MEN, Xiaoping *et al.* Adsorption of bisphenol A in aqueous solution by composite bentonite with organic moiety. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 308, p. 110450, 2020.

MIZUKAWA, Alinne. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na bacia do Alto Iguaçu/PR**. 2016. 166 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MONTAGNER, Cassiana; SODRÉ, Fernando; ACAYABA, Raphael; VIDAL, Cristiane; CAMPESTRINI, Iolana; LOCATELLI, Marco; PESCARA, Igor; ALBUQUERQUE, Anjaína; UMBUZEIRO, Gisela; JARDIM, Wilson. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 614-632, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>.

MONTAGNER, Cassiana C.; JARDIM, Wilson F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MONTEIRO, Mychelle; SPISSO, Bernardete; FERREIRA, Rosana; PEREIRA, Mararlene; GRUTES, Jônatas; ANDRADE, Bárbara de; D'AVILA, Luiz. Development and Validation of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Methods for Determination of Beta-Lactams, Macrolides, Fluoroquinolones, Sulfonamides and Tetracyclines in Surface and Drinking Water from Rio de Janeiro, Brazil. **Journal Of**

The Brazilian Chemical Society, [S.L.], p. 801-813, 2017. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170203>.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

MOURA, F.C.C.; RIOS, R.D.F.; GALVÃO, B.R.L. Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 26, p. 26482–26492, 2018.

MUKHOPADHYAY, Anwasha; DUTTAGUPTA, Srimanti; MUKHERJEE, Abhijit. Emerging organic contaminants in global community drinking water sources and supply: A review of occurrence, processes and remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 107560, 2022.

MÜLLER, Carla Cristine; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa; CYBIS, Luiz Fernando. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 29–38, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522009000100004&lng=pt&tng=pt. Acesso em: 13 fev. 2023.

NAIDU, Ravi; ESPANA, Victor Andres Arias; LIU, Yanju; JIT, Joytishna. Emerging contaminants in the environment: risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, [S.L.], v. 154, p. 350-357, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [S. l.: s. n.], 2014.

NCIBI, Mohamed Chaker. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 153, n. 1–2, p. 207–212, 2008.

NIE, Yafeng; QIANG, Zhimin; ZHANG, Heqing; BEN, Weiwei. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 84, p. 9-15, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.030>.

NIEDERSBERG, Carolina. **ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO TUNGUE (Aleurites fordii), RESÍDUO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓLEO**. 2012. 65 f. [s. l.], 2012.

NIKA, M.C.; NTAIOU, K.; ELYTIS, K.; THOMAIDI, V.s.; GATIDOU, G.; KALANTZI, O.I.; THOMAIDIS, N.s.; STASINAKIS, A.s.. Wide-scope target analysis of emerging contaminants in landfill leachates and risk assessment using Risk Quotient methodology. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 394, p. 122493, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122493>.

NILSEN, Elena; SMALLING, Kelly L.; AHRENS, Lutz; GROS, Meritxell; MIGLIORANZA, Karina S.B.; PICÓ, Yolanda; SCHOENFUSS, Heiko L.. Critical review: grand challenges in assessing the adverse effects of contaminants of emerging concern on aquatic food webs. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [S.L.], v. 38, n. 1, p. 46-60, 20 dez. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.4290>.

NOGUERA-OVIEDO, Katia; AGA, Diana S.. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 316, p. 242-251, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.

ONU. **Objetivos do desenvolvimento sustentável**. [S. l.: s. n.], 2015.

ORTOLAN, Andréia Vanessa Stocco. **Adsorção com carvão ativado granular e degradação biológica para o tratamento avançado de águas de abastecimento: remoção de microcistina em escala laboratorial**. 2016. 94 f. [s. l.], 2016.

PADHYE, Lokesh P.; YAO, Hong; KUNG'U, Francis T.; HUANG, Ching-Hua. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. **Water Research**, [S.L.], v. 51, p. 266-276, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.070>.

PATEL, Manvendra; KUMAR, Rahul; KISHOR, Kamal; MLSNA, Todd; PITTMAN, Charles U.; MOHAN, Dinesh. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 119, n. 6, p. 3510-3673, 4 mar. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>.

PEGO, Matheus Felipe Freire. **Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona**. 2016. 78 f. - UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS, [s. l.], 2016.

PETEFFI, G. P.; FLECK, J. D.; KAEL, I. M.; ROSA, D. C.; ANTUNES, M. V.; LINDEN, R.. Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil. **Brazilian Journal Of Biology**, [S.L.], v. 79, n. 4, p. 712-712, nov. 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.189752>.

PETRIE, Bruce; BARDEN, Ruth; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, [s. l.], v. 72, p. 3–27, 2015.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, SP, 2004.

POUEY, Maria Tereza Fernandes. **Beneficiamentos da cinza de casca de arroz**

residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. [s. l.], p. 320, 2006. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/7733>.

PRIYA, A.K.; YOGESHWARAN, V.; RAJENDRAN, Saravanan; HOANG, Tuan K.A.; SOTO-MOSCOSO, Matias; GHFAR, Ayman A.; BATHULA, Chinna. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr⁶⁺, Pb²⁺& Zn²⁺) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: kinetic and thermodynamic approach. **Chemosphere**, [S.L.], v. 286, p. 131796, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>.

PROMDEE, Kittiphop; CHANVIDHWATANAKIT, Jirawat; SATITKUNE, Somruedee; BOONMEE, Chakkrich; KAWICHAJ, Thitipong; JARERNPRASERT, Sittipong; VITIDSANT, Tharapong. Characterization of carbon materials and differences from activated carbon particle (ACP) and coal briquettes product (CBP) derived from coconut shell via rotary kiln. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 75, p. 1175-1186, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.099>.

PUZIY, Alexander M.; PODDUBNAYA, Olga I.; MARTÍNEZ-ALONSO, Amelia; SUÁREZ-GARCÍA, Fabian; TASCÓN, Juan M.D.. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**, [S.L.], v. 43, n. 14, p. 2857-2868, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.014>.

QI, Chengdu; HUANG, Jun; WANG, Bin; DENG, Shubo; WANG, Yujue; YU, Gang. Contaminants of emerging concern in landfill leachate in China: a review. **Emerging Contaminants**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 1-10, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2018.06.001>.

QUEIROZ, Fernanda B.; SILVA, Júlio C.; AQUINO, Sérgio F.; COUTRIM, Maurício X.; AFONSO, Robson J. C. F.. Determination of Endocrine Disrupters and Pharmaceuticals in Sewage Samples by Tandem Solid Phase Clean up/Extraction and High Performance Liquid Chromatography-Negative and Positive Electrospray High-Resolution Mass Spectrometry. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 298-312, 2013. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130297>.

RAMÍREZ-MALULE, Howard; QUIÑONES-MURILLO, Diego H.; MANOTAS-DUQUE, Diego. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, [S.L.], v. 6, p. 179-193, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>.

RAMOS, Ramatissa L.; MOREIRA, Victor R.; LEBRON, Yuri A.R.; SANTOS, Amanda V.; SANTOS, Lucilaine V.s.; AMARAL, Míriam C.s.. Phenolic compounds seasonal occurrence and risk assessment in surface and treated waters in Minas Gerais—Brazil. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 268, p. 115782, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115782>.

RASHEED, Tahir; BILAL, Muhammad; NABEEL, Faran; ADEEL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M.N.. Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and

treatment. **Environment International**, [S.L.], v. 122, p. 52-66, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>.

RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil; SHOW, Pau Loke. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 409, p. 124413, 2021.

RATHI, B.S.; KUMAR, P.S.; VO, D.-V.N. Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 797, 2021.

REN, W.J.; WANG, Z.; WANG, L.; YANG, X.H.; LIU, J.N., Effects of Bisphenol A and its analogues on zebrafish embryos and larvae. *Asian J. Ecotoxicol.* [s. l.] v. 12, p. 184–192.

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y.. Emerging environmental contaminants: challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 8, p. 40-56, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>.

RIVERA-UTRILLA, José; SÁNCHEZ-POLO, Manuel; FERRO-GARCÍA, María Ángeles; PRADOS-JOYA, Gonzalo; OCAMPO-PÉREZ, Raúl. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 93, n. 7, p. 1268-1287, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.

RIZZO, Luigi; MALATO, Sixto; ANTAKYALI, Demet; BERETSOU, Vasiliki G.; ĐOLIĆ, Maja B.; GERNJAK, Wolfgang; HEATH, Ester; IVANCEV-TUMBAS, Ivana; KARAOLIA, Popi; RIBEIRO, Ana R. Lado. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 655, p. 986-1008, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>.

ROCHA, Hérica D. da; REIS, Edson S.; RATKOVSKI, Gabriela P.; SILVA, Romário J. da; GORZA, Filipe D.s.; PEDRO, Graciela C.; MELO, Celso P. de. Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 110, p. 8-20, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2020.03.003>.

ROCHESTER, Johanna R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. **Reproductive Toxicology**, [s. l.], v. 42, p. 132–155, 2013.

RODRIGUES, Conrado De Souza. **Comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu Tese de Doutorado em Engenharia Civil da PUC-Rio como requisito Orientador : Khosrow Ghavami Rio de Janeiro**. 2004. 240 f. - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, [s. l.], 2004.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, Oscar M.; PERALTA-HERNANDEZ, Juan Manuel; GOONETILLEKE, Ashantha; BANDALA, Erick R.. Treatment technologies for

emerging contaminants in water: a review. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 323, p. 361-380, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.

RUTHVEN, Douglas. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [S. l.: s. n.], 1984.

SAIDULU, Duduku; GUPTA, Bramha; GUPTA, Ashok Kumar; GHOSAL, Partha Sarathi. A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: special emphasis on biological treatment based hybrid systems. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 105282, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105282>.

SAMAL, Kundan; MAHAPATRA, Saswat; HIBZUR ALI, Md. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. **Energy Nexus**, [s. l.], v. 6, p. 100076, 2022.

SANTOS, Lúcia H.M.L.M.; ARAËJO, A.N.; FACHINI, Adriano; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M.C.B.s.M.. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 175, n. 1-3, p. 45-95, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>.

SARMAH, Ajit K.; MEYER, Michael T.; BOXALL, Alistair B.A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 65, n. 5, p. 725–759, 2006.

SARTAPE, Ashish S. *et al.* Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. S3229–S3238, 2017.

SAUVÉ, Sébastien; DESROSIERS, Mélanie. **A review of what is an emerging contaminant** **Chemistry Central Journal**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: <http://journal.chemistrycentral.com/content/8/1/15>.

SCHMITT, Graziela Taís. **Investigação da presença de 17B-estradiol, bisfenol e cafeína em água e esgoto em São Leopoldo-RS**. 2021. 283 f. [s. l.], 2021.

SCHMITT, Graziela Tais; KIELING, Amanda Gonçalves; CAETANO, Marcelo Oliveira. Efficiency of *Bacillus thuringiensis* biofilters on 17 β -estradiol removal. **Acta Brasiliensis**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 128, 25 maio 2020. *Acta Brasiliensis*. <http://dx.doi.org/10.22571/2526-4338295>.

SCHWANZ, Thiago G.; LLORCA, Marta; FARRÉ, Marinella; BARCELÓ, Damià. Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 539, p. 143-152, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.034>.

SCHWARZENBACH, R.P. O desafio dos micropoluentes em sistemas aquáticos. **Science**, v. 313, p. 1072 – 1077, 2006.

SEMBLANTE, Galilee U.; HAI, Faisal I.; HUANG, Xia; BALL, Andrew S.; PRICE, William E.; NGHIEM, Long D.. Trace organic contaminants in biosolids: impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 300, p. 1-17, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.037>.

SHAH, Aamir Ishaq; DAR, Mehraj U. Din; BHAT, Rouf Ahmad; SINGH, J.P.; SINGH, Kuldeep; BHAT, Shakeel Ahmad. Prospectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns. **Ecological Engineering**, [S.L.], v. 152, p. 105882, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105882>.

SHAMSOLLAHI, Zahra; PARTOVINIA, Ali. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 246, p. 314–323, 2019.

SHI, Wen; WANG, Hui; YAN, Jinlong; SHAN, Liang; QUAN, Guixiang; PAN, Xiangjie; CUI, Liqiang. Wheat straw derived biochar with hierarchically porous structure for bisphenol A removal: preparation, characterization, and adsorption properties. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 289, p. 120796, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120796>.

SHIVAM, Vishnu; BOOBALAN, Asokan; NALLUSAMY, Selvaraj; PONNUSAMY, Kalidas; VELUCHAMY, Prabhawathi; SIVA, P.M.. Genomic approach to identify association of environmental bisphenol-A (BPA) in daily use plastics as molecular disruptors in breast cancer. **Human Gene**, [S.L.], v. 32, p. 101026, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mgene.2022.101026>.

SIDDIQUE, Shabana; ZHANG, Gong; KUBWABO, Cariton. Exposure to bisphenol a and risk of developing type 2 diabetes: A mini review. **Emerging Contaminants**, [s. l.], v. 6, p. 274–282, 2020.

SILVA, R.F.; SILVA, G.L.; SILVA, P. T.s.; SILVA, V.L.. Identification and Quantification of Emerging Contaminants in Sewage Treatment Plants. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 8, p. 702-715, 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20160053>.

SIVARANJANEE, R.; KUMAR, P. Senthil; SARAVANAN, R.; GOVARTHANAN, M.. Electrochemical sensing system for the analysis of emerging contaminants in aquatic environment: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 294, p. 133779, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133779>.

SNIS. **Diagnóstico Temático Serviços de Água e Esgoto**. [S. l.: s. n.], 2021.

SODRÉ, Fernando F.; LOCATELLI, Marco Antonio F.; JARDIM, Wilson F.. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air, And Soil Pollution**, [S.L.], v. 206, n. 1-4, p. 57-67, 2 maio 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-009-0086-9>.

SODRÉ, Fernando Fabríz; DUTRA, Priscila Mendonça; SANTOS, Viviane Portela dos. Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks. **Eclética Química Journal**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 22, 28 jun. 2018. *Eclética Química Journal*. <http://dx.doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v43.1si.2018.p22-34>.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M.I.; GONZÁLEZ, L.A.. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 264, p. 899-935, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>.

SOUZA, R S. Avaliação da lama vermelha na remoção de derivados de petróleo – benzeno, tolueno e xileno (BTX). **Universidade Estadual De Campinas; Faculdade De Engenharia Química**, [s. l.], p. 119, 2013.

SOUZA, F. S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

SRIVASTAVA, Anshuman *et al.* Effective elimination of endocrine disrupting bisphenol A and S from drinking water using phenolic resin-based activated carbon fiber: Adsorption, thermodynamic and kinetic studies. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s. l.], v. 14, p. 100316, 2020.

STARLING, Maria Clara V.M.; AMORIM, Camila C.; LEÃO, Mônica Maria D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, p. 17–36, 2019.

STEFANO, Paulo Henrique Prado; ROISENBERG, Ari; SANTOS, Matheus Rossi; DIAS, Mariana Amaral; MONTAGNER, Cassiana Carolina. Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: a combined multidisciplinary approach and self-organizing maps. **Chemosphere**, [S.L.], v. 299, p. 134395, jul. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134395>.

SUDHAKAR, P.; MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Adsorptive removal of bisphenol-A by rice husk ash and granular activated carbon—A comparative study. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 26, p. 12375–12384, 2016.

SUJIONO, E.H.; ZABRIAN, D.; ZURNANSYAH; MULYATI; ZHARVAN, V.; SAMNUR; HUMAIRAH, N.A.. Fabrication and characterization of coconut shell activated carbon using variation chemical activation for wastewater treatment application. **Results In Chemistry**, [S.L.], v. 4, p. 100291, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100291>.

SUPONG, Aola; BHOMICK, Parimal Chandra; BARUAH, Mridushmita; PONGENER,

Chubaakum; SINHA, Upasana Bora; SINHA, Dipak. Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [S.L.], v. 13, p. 100159, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2019.100159>.

SUZUKI, Motoyuki. **Adsorption engineering**. [S. l.: s. n.], 1990-. ISSN 09231137.v. 25

TAHERAN, Mehrdad; NAGHDI, Mitra; BRAR, Satinder K.; VERMA, Mausam; SURAMPALLI, R.y.. Emerging contaminants: here today, there tomorrow!. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S.L.], v. 10, p. 122-126, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>.

TASHIMA, Mauro Mitsuchi; FIORITI, Cesar Fabiano; AKASAKI, Jorge Luís; BERNABEU, Jordi Payá; SOUSA, Leandro Cirqueira; MELGES, José Luís Pinheiro. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 151-163, jun. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212012000200010>.

TEIXEIRA, J. L. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde. [s. l.], p. 1–88, 2020.

TERNES, Thomas A.; HERRMANN, Nadine; BONERZ, Matthias; KNACKER, Thomas; SIEGRIST, Hansruedi; JOSS, Adriano. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. **Water Research**, [S.L.], v. 38, n. 19, p. 4075-4084, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.015>.

TIŠLER, Tatjana; KREL, Alja; GERŽELJ, Urška; ERJAVEC, Boštjan; DOLENC, Marija Sollner; PINTAR, Albin. Hazard identification and risk characterization of bisphenols A, F and AF to aquatic organisms. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 212, p. 472-479, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.045>.

TOLOSA, I.; MESA, M.; ALONSO-HERNANDEZ, C. M. Steroid markers to assess sewage and other sources of organic contaminants in surface sediments of Cienfuegos Bay, Cuba. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 86, n. 1–2, p. 84–90, 2014.

TONDERA, Katharina; BLECKEN, Godecke-Tobias; TOURNEBIZE, Julien; VIKLANDER, Maria; ÖSTERLUND, Heléne; WIKSTRÖM, Alexandra Andersson; TANNER, Chris C.. Emerging Contaminants: occurrence, treatment efficiency and accumulation under varying flows. **Ecotechnologies For The Treatment Of Variable Stormwater And Wastewater Flows**, [S.L.], p. 93-109, 16 nov. 2017. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-70013-7_6.

TORRES, Nádia Hortense; AGUIAR, Mario Mamede; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo; AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê; MACHADO, Ângela Maria;

CAVALCANTI, Eliane Bezerra; TORNISIELO, Valdemar Luiz. Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. **Environmental Monitoring And Assessment**, [S.L.], v. 187, n. 6, p. 1-13, 28 maio 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-015-4626-z>.

TRAN, Hai Nguyen; LIMA, Eder C.; JUANG, Ruey-Shin; BOLLINGER, Jean-Claude; CHAO, Huan-Ping. Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: a comparison study. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 6, p. 106674, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>.

USMAN, Afia; AHMAD, Masood. From BPA to its analogues: Is it a safe journey?. **Chemosphere**, [s. l.], v. 158, p. 131–142, 2016.

VASANTH KUMAR, K.; SIVANESAN, S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 72, n. 1, p. 130–133, 2007.

VÉLEZ, Verónica Patricia Pinos; ESQUIVEL-HERNÁNDEZ, Germain; CIPRIANI-AVILA, Isabel; MORA-ABRIL, Enma; CISNEROS, Juan Fernando; ALVARADO, Andrés; ABRIL-ULLOA, Victoria. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 1, 11 nov. 2019. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2436>.

VIMALKUMAR, Krishnamoorthi; ARUN, Elaiyaraja; KRISHNA-KUMAR, Selvaraj; POOPAL, Rama Krishnan; NIKHIL, Nishikant Patil; SUBRAMANIAN, Annamalai; BABU-RAJENDRAN, Ramaswamy. Occurrence of triclocarban and benzotriazole ultraviolet stabilizers in water, sediment, and fish from Indian rivers. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 625, p. 1351-1360, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.042>.

WANG, Congcong; HE, Jiaying; XU, Tongfei; HAN, Hongyu; ZHU, Zhimin; MENG, Lingxue; PANG, Qihua; FAN, Ruifang. Bisphenol A(BPA), BPS and BPB-induced oxidative stress and apoptosis mediated by mitochondria in human neuroblastoma cell lines. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 207, p. 111299, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111299>.

WANG, Hao; LIU, Ze-Hua; ZHANG, Jun; HUANG, Ri-Ping; YIN, Hua; DANG, Zhi; WU, Ping-Xiao; LIU, Yu. Insights into removal mechanisms of bisphenol A and its analogues in municipal wastewater treatment plants. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 692, p. 107-116, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.134>.

WANG, Yangqing; LEI, Yu; LIU, XI; SONG, Liyan; HAMID, Naima; ZHANG, Rui. Sulfonamide and tetracycline in landfill leachates from seven municipal solid waste (MSW) landfills: seasonal variation and risk assessment. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 825, p. 153936, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153936>.

WANG, Jianlong; CHEN, Hai. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 704, p. 135249, 2020.

WANG, Zhe; LIU, Huiyu; LIU, Sijin. Low-Dose Bisphenol A Exposure: A Seemingly Instigating Carcinogenic Effect on Breast Cancer. **Advanced Science**, [s. l.], v. 4, n. 2, 2017.

WEBER, Walter J.; SMITH, Edward H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 21, n. 11, p. 1040–1050, 1987.

WERKNEH, Adhena Ayaliew; GEBRU, Shifare Berhe; REDAE, Gebru Hailu; TSIGE, Arega Gashaw. Removal of endocrine disrupters from the contaminated environment: public health concerns, treatment strategies and future perspectives - a review. **Heliyon**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 1-12, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09206>.

XIANG, Jiangxin *et al.* Enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution by a magnesium oxide–rice husk biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 14, p. 14032–14042, 2018.

XING, Jianing; ZHANG, Siyi; ZHANG, Miaolian; HOU, Jing. A critical review of presence, removal and potential impacts of endocrine disruptors bisphenol A. **Comparative Biochemistry And Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, [S.L.], v. 254, p. 109275, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpc.2022.109275>.

XU, Lu; WU, Chenxi; CHAI, Cheng; CAO, Siyu; BAI, Xue; MA, Keying; JIN, Xin; SHI, Xuan; JIN, Pengkang. Adsorption of micropollutants from wastewater using iron and nitrogen co-doped biochar: performance, kinetics and mechanism studies. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 424, p. 127606, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127606>.

XU, Rui; QIN, Wei; ZHANG, Bing; WANG, Xiaomao; LI, Tianyu; ZHANG, Ying; WEN, Xianghua. Nanofiltration in pilot scale for wastewater reclamation: long-term performance and membrane biofouling characteristics. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 395, p. 125087, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.125087>.

YADAV, Deepak; RANGABHASHIYAM, S.; VERMA, Prमित; SINGH, Pardeep; DEVI, Pooja; KUMAR, Pradeep; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar; GAURAV, Gajendra Kumar; KUMAR, Kuppusamy Sathish. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, [S.L.], v. 272, p. 129492, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129492>.

YANG, Shufan *et al.* Occurrence of trace organic contaminants in wastewater sludge and their removals by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 210,

p. 153–159, 2016.

YU, Chen; TANG, Jingchun; SU, Hongji; HUANG, Jingci; LIU, Fangheng; WANG, Lan; SUN, Hongwen. Development of a novel biochar/iron oxide composite from green algae for bisphenol-A removal: adsorption and fenton-like reaction. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 28, p. 102647, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2022.102647>.

YU, Xia; SUI, Qian; LYU, Shuguang; ZHAO, Wentao; WU, Dongquan; YU, Gang; BARCELO, Damia. Rainfall Influences Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products in Landfill Leachates: evidence from seasonal variations and extreme rainfall episodes. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 55, n. 8, p. 4822-4830, 1 abr. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c07588>.

YU, Yong; WU, Laosheng; CHANG, Andrew C. Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 442, p. 310–316, 2013.

YÜKSEL, Suna; KABAY, Nalan; YÜKSEL, Mithat. Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 263, p. 307–310, 2013.

ZAFAR, Fatemeh Fazeli; BARATI, Bahram; RASOULZADEH, Hassan; SHEIKHMOHAMMADI, Amir; WANG, Shuang; CHEN, Hao. Adsorption kinetics analysis and optimization of Bisphenol A onto magnetic activated carbon with shrimp shell based precursor. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 166, p. 106604, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106604>.

ZAGO, Jaqueline Francischetti. **Influência Das Características Físico- Químicas De Carvões Ativados Na Adsorção De Saxitoxinas**. [s. l.], p. 2010, 2010.

Disponível em:

http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/9997/1/2010_JaquelineFrancischettiZago.pdf.

ZAMBRANA, Carolina Oliveira. **Regeneração De Carvão Ativado Utilizado Para Adsorção De Pesticida Por Meio De Processos Oxidativos Avançados**. [s. l.], p. 99, 2013.

ZHAO, Fei; WEI, Penghao; WANG, Jun; YU, Miao; ZHANG, Xiaona; TIAN, Hua; WANG, Wei; RU, Shaoguo. Estrogenic effects associated with bisphenol a exposure in male zebrafish (*Danio rerio*) is associated with changes of endogenous 17 β -estradiol and gene specific DNA methylation levels. **General And Comparative Endocrinology**, [S.L.], v. 252, p. 27-35, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ygcen.2017.07.032>.

ZHAO, Jing; ZHOU, Dandan; ZHANG, Jun; LI, Fangfang; CHU, Gang; WU, Min; PAN, Bo; STEINBERG, Christian E.W.. The contrasting role of minerals in biochars in bisphenol A and sulfamethoxazole sorption. **Chemosphere**, [S.L.], v. 264, p.

128490, fev. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128490>.

ZHAO, Yanting; YE, Lin; ZHANG, Xu-Xiang. Emerging Pollutants-Part I: Occurrence, Fate and Transport. **Water Environment Research**, [s. l.], v. 90, n. 10, 2018.

ZHOU, Aijiao; CHEN, Wangwei; LIAO, Lei; XIE, Pengchao; ZHANG, Tian C.; WU, Xumeng; FENG, Xiaonan. Comparative adsorption of emerging contaminants in water by functional designed magnetic poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan hydrogels. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 671, p. 377-387, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.183>.

ZHOU, Yanbo; LU, Ping; LU, Jun. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 88, n. 2, p. 502–508, 2012.

ZIELIŃSKI, Wiktor; KORZENIEWSKA, Ewa; HARNISZ, Monika; DRZYMAŁA, Justyna; FELIS, Ewa; BAJKACZ, Sylwia. Wastewater treatment plants as a reservoir of integrase and antibiotic resistance genes – An epidemiological threat to workers and environment. **Environment International**, [S.L.], v. 156, p. 106641, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2021.106641>.