

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

NATÁLIA ALICE VARGAS DA FONSECA

**UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA DE
BANANA PARA A REMOÇÃO DE BISFENOL-A PRESENTE EM EFLUENTE
SINTÉTICO**

São Leopoldo

2023

NATÁLIA ALICE VARGAS DA FONSECA

**UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA DE
BANANA PARA A REMOÇÃO DE BISFENOL-A PRESENTE EM EFLUENTE
SINTÉTICO**

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

F676u Fonseca, Natália Alice Vargas da.
Utilização de biossorventes produzidos a partir da casca de banana para a remoção de bisfenol-A presente em efluente sintético / Natália Alice Vargas da Fonseca. – 2023.
141 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.”

1. Adsorvente. 2. Adsorção. 3. Cinética. 4. Isoterma.
5. Biomassa. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todos que de algum modo ajudaram para que este trabalho se tornasse possível, em especial:

A Deus pela vida, a oportunidade e o conhecimento para a conclusão deste trabalho, me dando força e proteção ao longo destes anos e me ajudando a concluir mais esta etapa.

A Universidade do Vale do Rio dos Sinos, todos os professores e laboratoristas que me ajudaram para a conclusão deste trabalho, em especial aos professores do Grupo de Pesquisa Saneamento Ambiental (SAmb) do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil da Unisinos, Marcelo Oliveira Caetano e Luciana Paulo Gomes.

Ao meu orientador, professor Marcelo por todo o aprendizado, auxílio e paciência em todos estes anos para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

A todos os bolsistas, alunos de Trabalho de Conclusão de Curso e alunos de Mestrado em Engenharia Civil que me ajudaram nesta jornada acadêmica.

As minhas colegas, Mestres em Engenharia Civil, Alexya da Silva Lague e Nathalia Perotti por todo o apoio, ajuda e desabafos em todos estes anos.

Aos meus familiares e amigos, principalmente aos meus pais, meu noivo e meu irmão por todo o apoio, todas as idas e vindas e por realmente acreditarem em mim. Sem vocês nada disso seria possível e se estou concluindo mais esta etapa hoje é por estarem comigo!

“Só percebemos o valor da água quando a fonte seca.”

Anônimo

RESUMO

Entre os contaminantes em destaque pelos potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde, o bisfenol-A (BPA) é um dos contaminantes de grande importância por estar presente em nosso dia a dia, por ser um plastificante, e desregular o sistema endócrino dos seres vivos. A detecção deste nos mananciais é uma consequência do fato de que as Estações de Tratamento de Efluentes nacionais não são projetadas para remoção deste tipo de poluente e isto justifica o estudo de tecnologias de tratamento. Neste sentido, a adsorção é uma técnica que vem sendo aplicada para este fim. Com isso, o objetivo do presente trabalho é avaliar a eficiência do biossorbente feito a partir da casca de banana (CB) na remoção de bisfenol-A (BPA) presente em efluente sintético. Os adsorventes CB e carvão ativado (CA) foram caracterizados quanto a: teor de umidade, teor de cinzas, análise granulométrica, grupos funcionais, ponto de carga zero, pH, condutividade elétrica, massa específica real, capacidade de hidratação, análise elementar por FRX, MEV e Área superficial BET. Os ensaios de adsorção foram realizados variando-se a quantidade de adsorbente, a influência do tempo de contato e a influência da concentração inicial de adsorbato. Os dados obtidos foram ajustados a modelos de cinética de adsorção (pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem) e modelos de isothermas de adsorção (Langmuir e Freundlich). Os resultados de remoção de bisfenol-A no tempo ótimo para o CB nos três ensaios de adsorção, foram, respectivamente: $66,23 \pm 2,06\%$, $77,98 \pm 2,06\%$ e $75,91 \pm 0,86\%$. Os resultados de caracterização dos adsorventes apresentaram-se semelhantes e a maioria mostrou-se compatível com o encontrado na literatura para outros estudos. Os resultados utilizados para avaliação da cinética de adsorção foram ajustados satisfatoriamente aos dois modelos testados, mas o que melhor se ajustou foi o modelo de pseudo-primeira ordem. Os modelos de cinética foram ajustados utilizando-se regressão linear e regressão não linear para comparação das funções de erros destes dois modos. Os resultados sugerem que a regressão não linear teve os menores valores de função de erro em comparação com a linear. Os resultados utilizados para avaliação das isothermas de adsorção foram ajustados satisfatoriamente aos dois modelos testados, mas o que melhor se ajustou foi o de Freundlich. Por fim, concluiu-se que o adsorbente a partir da casca de banana tem grande potencial de utilização como adsorbente alternativo e que há poucos estudos relacionando este tipo de adsorbente visando a remoção do bisfenol-A. Assim, mostra-se necessário a continuidade deste estudo buscando o aperfeiçoamento do mesmo.

Palavras-chave: adsorbente; adsorção; cinética; isoterma; biomassa.

ABSTRACT

Among the contaminants highlighted due to potential risks to the environment and health, bisphenol-A (BPA) is one of the contaminants of great importance as it is present in our daily lives, as it is a plasticizer, and disrupts the endocrine system of beings alive. The detection of this in water sources is a consequence of the fact that national Effluent Treatment Plants are not designed to remove this type of pollutant, and this justifies the study of treatment technologies. In this sense, adsorption is a technique that has been applied for this purpose. Therefore, the objective of the present work is to evaluate the efficiency of the biosorbent made from banana peel (CB) in removing bisphenol-A (BPA) present in synthetic effluent. The CB and activated carbon (CA) adsorbents were characterized regarding moisture content, ash content, granulometric analysis, functional groups, zero charge point, pH, electrical conductivity, real specific mass, hydration capacity, elemental analysis by XRF, SEM and BET surface area. The adsorption tests were carried out by varying the amount of adsorbent, the influence of contact time and the influence of the initial adsorbate concentration. The data obtained were fitted to adsorption kinetic models (pseudo-first order and pseudo-second order) and adsorption isotherm models (Langmuir and Freundlich). The results of bisphenol-A removal at the optimum time for CB in the three adsorption tests were, respectively: $66.23 \pm 2.06\%$, $77.98 \pm 2.06\%$ and $75.91 \pm 0.86\%$. The characterization results of the adsorbents were similar, and most were compatible with what was found in the literature for other studies. The results used to evaluate the adsorption kinetics were satisfactorily adjusted to the two models tested, but the best fit was the pseudo-first order model. The kinetic models were adjusted using linear regression and non-linear regression to compare the error functions of these two modes. The results suggest that the non-linear regression had the lowest error function values compared to the linear one. The results used to evaluate the adsorption isotherms were satisfactorily adjusted to the two models tested, but the best fit was the Freundlich model. Finally, it is concluded that the adsorbent made from banana peel has great potential for use as an alternative adsorbent and that there are few studies relating this type of adsorbent to the removal of bisphenol-A. Therefore, it is necessary to continue this study seeking to improve it.

Keywords: adsorbent; adsorption; kinetics; isotherm; biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais formas de exposição humana aos contaminantes emergentes	26
Figura 2 - Reação de condensação de fenol com acetona e a formação do Bisfenol-A	29
Figura 3 – Formas do composto BPA conforme os valores de pH do meio	32
Figura 4 – Reação de transesterificação entre o Bisfenol-a e o carbonato de difenila, formando o policarbonato	33
Figura 5 - Reação do Bisfenol-a com a Epicloridrina, formando a resina epóxi	34
Figura 6 - Processo de adsorção	36
Figura 7 - Fluxograma do processo de biossorção	39
Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção de gás nitrogênio, conforme a IUPAC	41
Figura 9 - Tipos de histerese e suas geometrias de poros, conforme a IUPAC	42
Figura 10 - Etapas da cinética de adsorção	43
Figura 11 - Curvas possíveis de isotermas de adsorção	46
Figura 12 - Apresentação das partes da bananeira	56
Figura 13 - Fluxograma resumido da metodologia utilizada na presente dissertação	60
Figura 14 – Esquema apresentado para cada ponto de análise (5 erlenmeyers é correspondente a 1 litro de amostra para um único ponto)	70
Figura 15 – Histograma do resultado da análise granulométrica para os diferentes adsorventes	77
Figura 16 – Dados de fração passante acumulada pela abertura da peneira para os adsorventes	78
Figura 17 – Espectro de infravermelho obtido para o adsorvente CB	80
Figura 18 – Espectro de infravermelho para o adsorvente CA	80
Figura 19 – Curva do ponto de carga zero para os adsorventes	83
Figura 20 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura para o biossorvente CB	89
Figura 21 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura para o adsorvente CA	90
Figura 22 - Resultados obtidos de volume adsorvido em relação a pressão relativa para o adsorvente CB	93

Figura 23 - Resultados obtidos de volume adsorvido em relação a pressão relativa para o adsorvente CA	94
Figura 24 – Gráfico da curva de calibração obtida e utilizada no ensaio de adsorção 1	95
Figura 25 – Gráfico da curva de calibração obtida e utilizada para os ensaios de adsorção 2 e 3.....	96
Figura 26 – Remoção de BPA pelo tempo de contato para cada quantidade de adsorvente CB.....	100
Figura 27 – Curva do percentual de remoção do bisfenol-A, utilizando o biossorvente CB ao longo do tempo.....	101
Figura 28 – Curva do percentual de remoção de bisfenol-A, utilizando o adsorvente CA, conforme o tempo	104
Figura 29 – Curva da Cinética para o bisfenol-A, e concentração residual conforme o tempo para o biossorvente CB	106
Figura 30 – Curva da Cinética para o bisfenol-A, e concentração residual conforme o tempo para o adsorvente CA.....	106
Figura 31 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-primeira ordem dos ensaio 1, 2 e 3 do biossorvente CB	107
Figura 32 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-primeira ordem dos ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CA.....	108
Figura 33 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-segunda ordem dos ensaios 1, 2 e 3 do biossorvente CB	108
Figura 34 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-segunda ordem dos ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CA.....	109
Figura 35 – Curva da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio pela concentração no equilíbrio para o biossorvente CB	114
Figura 36 – Curva da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio pela concentração no equilíbrio para o adsorvente CA.....	115
Figura 37 – Testes estatísticos ANOVA e Tuckey para a variação da concentração inicial do adsorvato no tempo t30 para o biossorvente CB	116
Figura 38 – Testes estatísticos de ANOVA e teste de Tuckey para a variação da concentração inicial do adsorvato no tempo t30 para o adsorvente CA	117
Figura 39 – Curva de ajuste aos dados do modelo de freundlich para o biossorvente CB	118

Figura 40 - Curva de ajuste aos dados do Modelo de Freundlich para o adsorvente CA 118

Figura 41 - Curva de ajuste aos dados do Modelo de Langmuir para o biossorvente CB 119

Figura 42 - Curva de ajuste aos dados do Modelo de Langmuir para o adsorvente CA 119

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens dos métodos utilizados no tratamento de efluentes.....	25
Quadro 2 – Principais substâncias com potencial efeito de desregulador endócrino	28
Quadro 3 – Propriedades do bisfenol-A	30
Quadro 4 – Diferença entre os fenômenos de quimissorção e fisissorção.....	37
Quadro 5 – Classificação dos sólidos conforme seu tamanho de poros	51

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação de Lagergren, de Pseudo-primeira ordem.....	43
Equação 2 – Equação de pseudo-primeira ordem linearizada	44
Equação 3 – Cálculo da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t para o modelo de pseudo-primeira ordem	44
Equação 4 – Equação do modelo de Pseudo-segunda ordem	45
Equação 5 – Equação de Pseudo-segunda ordem linearizada.....	45
Equação 6 – Cálculo da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t para o modelo de pseudo-segunda ordem.....	45
Equação 7 – Equação da Isoterma de Freundlich.....	47
Equação 8 – Equação da Isoterma de Freundlich linearizada	47
Equação 9 – Equação da Isoterma de Langmuir	49
Equação 10 – Equação da Isoterma de Langmuir linearizada	49
Equação 11 – Cálculo do Fator de Separação.....	49
Equação 12 – Cálculo do coeficiente de determinação.....	59
Equação 13 – Cálculo da soma de erros ao quadrado	59
Equação 14 – Cálculo do chi-quadrado	59
Equação 15 – Cálculo da raiz do erro médio quadrático	59
Equação 16 – Cálculo de porcentagem de umidade em base úmida a 105 °C	62
Equação 17 – Cálculo de porcentagem de cinzas da amostra (m/m)	62
Equação 18 – Cálculo da fração mássica retida em cada peneira.....	63
Equação 19 – Cálculo do diâmetro médio.....	63
Equação 20 – Cálculo do diâmetro médio de Sauter	63
Equação 21 – Equação do modelo linearizado e adaptado de Peleg	69
Equação 22 – Equação de determinação da estimativa de C_e	69
Equação 23 – Cálculo da quantidade de Bisfenol-A adsorvida.....	71
Equação 24 – Cálculo da eficiência de remoção de Bisfenol-A	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de parâmetros obtidos para o modelo de Pseudo-primeira ordem através de estudos de adsorção utilizando diferentes contaminantes e adsorventes	44
Tabela 2 – Valores dos parâmetros obtidos para o modelo de Pseudo-segunda ordem usando diferentes contaminantes e adsorventes	45
Tabela 3 – Valores obtidos para os parâmetros do modelo de Freundlich em estudos de adsorção utilizando diferentes adsorventes e contaminantes	48
Tabela 4 – Valores de parâmetros do modelo de Langmuir para diferentes estudos de adsorção utilizando contaminantes e adsorventes variados	50
Tabela 5 – Resultados de remoção de contaminantes utilizando adsorventes a partir de resíduo agrícola	54
Tabela 6 – Caracterização do carvão ativado comercial (CA) de acordo com a empresa de que ele foi adquirido	74
Tabela 7 – Resultados de Teor de Umidade para os adsorventes CB e CA usando a metodologia 012/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008).....	75
Tabela 8 – Resultados de Teor de Cinzas para os adsorventes CB e CA usando a metodologia 018/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008).....	76
Tabela 9 – Resultados de diâmetro médio das partículas obtidos para os adsorventes	79
Tabela 10 – Principais grupos funcionais presentes para o CB e CA através de análise usando a técnica de FTIR.....	81
Tabela 11 – Resultados de ponto de carga zero obtidos para os adsorventes.....	83
Tabela 12 – Resultados de pH para os adsorventes CB e CA.....	84
Tabela 13 – Resultados de condutividade elétrica para os adsorventes sob estudo	85
Tabela 14 – Resultado de massa específica real para os adsorventes usando metodologia adaptada do laboratório de Caracterização e Valorização dos Materiais da UNISINOS.....	86
Tabela 15 – Classificações consideradas do inchamento do composto	87
Tabela 16 – Resultados de capacidade de hidratação para os adsorventes CB e CA	87
Tabela 17 – Resultados de análise elementar obtidos por FRX para os adsorventes sob estudo.....	88

Tabela 18 – Resultados de área superficial BET para os adsorventes	91
Tabela 19 – Resultados de diâmetro médio de poros e volume de poros para os adsorventes CB e CA.....	92
Tabela 20 – Percentual de dados descartados para os diferentes ensaios no presente trabalho	97
Tabela 21 – Dados obtidos pelo Modelo de Peleg para o bioissorvente CB.....	98
Tabela 22 – Dados obtidos pelo Modelo de Peleg para o adsorvente CA	99
Tabela 23 – Dados estatísticos obtidos para o teste de ANOVA e teste de Tukey comparando os tempos para os ensaios de cinética do bioissorvente CB	103
Tabela 24 – Dados estatísticos obtidos para o teste de ANOVA e teste de Tukey comparando os tempos para os ensaios de cinética do adsorvente CA.....	105
Tabela 25 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão linear para o bioissorvente CB	110
Tabela 26 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão linear para o adsorvente CA.....	110
Tabela 27 - Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão não linear para o bioissorvente CB	112
Tabela 28 - Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão não linear para o bioissorvente CA.....	113
Tabela 29 - Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão linear para o bioissorvente CB	120
Tabela 30 - Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão linear para o adsorvente CA.....	121
Tabela 31 - Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão não linear para o bioissorvente CB	123
Tabela 32 - Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão não linear para o adsorvente CA.....	124

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	20
1.1.1 Objetivo geral	20
1.1.2 Objetivos específicos	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS E TRATAMENTO DE EFLUENTES	21
2.2 CONTAMINANTES EMERGENTES	25
2.2.1 Desreguladores Endócrinos	28
2.3 BISFENOL-A: CARACTERÍSTICAS E PROBLEMÁTICA	29
2.4 ADSORÇÃO	35
2.4.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção	39
2.4.2 Avaliação da capacidade de adsorção	42
2.4.2.1 Cinética de adsorção	42
2.4.2.2 Isotermas de adsorção	45
2.4.2.2.1 <i>Isoterma de Freundlich</i>	47
2.4.2.2.2 <i>Isoterma de Langmuir</i>	48
2.4.3 Adsorventes	50
2.4.3.1 Adsorventes convencionais utilizados em tratamentos	50
2.4.3.2 Adsorventes alternativos	52
2.5 CASCA DE BANANA: MATÉRIA-PRIMA PARA A OBTENÇÃO DE CB	54
2.5.1 Produção de banana: cenário atual	55
2.5.2 Propriedades da banana	56
2.5.3 Potencial das cascas de banana como adsorvente	58
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	58
3 METODOLOGIA	60
3.1 OBTENÇÃO DA CASCA DE BANANA	61
3.2 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE A PARTIR DA CASCA DE BANANA (CB)	61
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	61
3.3.1 Teor de Umidade	62
3.3.2 Teor de Cinzas	62
3.3.3 Análise Granulométrica	63

3.3.4 Grupos funcionais	63
3.3.5 Ponto de Carga Zero	64
3.3.6 pH e Condutividade Elétrica	64
3.3.7 Massa Específica Real	64
3.3.8 Capacidade de Hidratação	65
3.3.9 Análise Elementar por FRX	65
3.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
3.3.11 Área superficial BET	66
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	66
3.4.1 Preparações para os ensaios de adsorção	66
3.4.1.1 Preparo das Soluções	66
3.4.1.2 Curva de calibração	66
3.4.1.3 Condições cromatográficas	67
3.4.1.4 Preparo das amostras para análise cromatográfica	68
3.4.2 Modelo de Peleg	69
3.4.3 Ensaios	70
3.4.3.1 Influência da quantidade de adsorvente	71
3.4.3.2 Influência do tempo de contato	71
3.4.3.2.1 <i>Tempo de contato ótimo</i>	72
3.4.3.2.2 <i>Cinética de adsorção</i>	72
3.4.3.3 Influência da concentração inicial de efluente sintético de BPA	72
3.4.3.3.1 <i>Concentração inicial de Bisfenol-A ótima</i>	73
3.4.3.3.2 <i>Isotermas de adsorção</i>	73
3.5 ANÁLISE DOS DADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	74
4.1.1 Teor de Umidade	74
4.1.2 Teor de Cinzas	76
4.1.3 Análise Granulométrica	77
4.1.4 Grupos funcionais	79
4.1.5 Ponto de Carga Zero	82
4.1.6 pH e Condutividade Elétrica	84
4.1.7 Massa específica real	86
4.1.8 Capacidade de Hidratação	87

4.1.9 Análise Elementar usando a técnica de FRX.....	88
4.1.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	88
4.1.11 Área Superficial BET.....	91
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	95
4.2.1 Preparações para os ensaios de adsorção.....	95
4.2.1.1 Curva de calibração.....	95
4.2.2 Tratamento de Dados.....	96
4.2.3 Modelo de Peleg.....	98
4.2.4 Influência da quantidade de adsorvente.....	100
4.2.5 Influência do tempo de contato.....	101
4.2.5.1 Tempo de contato ótimo.....	101
4.2.5.2 Cinética de adsorção.....	105
4.2.6 Influência da Concentração inicial do efluente sintético de BPA.....	114
4.2.6.1 Concentração inicial de bisfenol-A ótima.....	114
4.2.6.2 Isotermas de adsorção.....	117
5 CONCLUSÃO.....	126
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	131
REFERÊNCIAS.....	132

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais vêm ganhando mais importância no decorrer dos anos em todo o mundo. Há uma grande preocupação em relação à qualidade do meio ambiente e a ameaça à vida do ser humano e toda a biodiversidade presente no planeta Terra. As ações indevidas do homem, na natureza, se tornaram um grande transtorno ao meio ambiente, por causar contaminações no solo, nas águas subterrâneas, aquíferos entre outros (AZEVEDO, 2017).

Atualmente, há uma crescente demanda de poluentes que contaminam solo e principalmente as águas. Uma nova classe de contaminantes que tem causado grande preocupação são os denominados contaminantes emergentes. Os contaminantes emergentes, podendo ser naturais ou sintéticos, são encontrados em baixas concentrações no meio ambiente e seres vivos. A principal preocupação em relação a eles é o limitado conhecimento de sua ocorrência, destinação e os efeitos que podem causar à saúde humana e ao meio ambiente (FARIAS, 2021).

Pode-se presumir que a contaminação do ambiente pelos contaminantes emergentes ocorre há vários anos, mas não havia a tecnologia para detecção, categorização e monitoramento deles como se tem hoje em dia. As categorias encontradas de contaminantes emergentes são: retardadores de chama, pesticidas, filtros UV, drogas ilícitas, aditivos alimentícios, produto de cuidado pessoal, fármacos e disruptores endócrinos. Os disruptores, ou desreguladores endócrinos podem imitar os hormônios endógenos, realizando o bloqueio das interações entre hormônios e seus receptores, podendo ainda se ligar ao receptor dentro da célula, impedindo a fixação do hormônio (FARIAS, 2021).

Os desreguladores endócrinos podem ser naturais, como 17β -estradiol, estrona, estriol, di-hidrotestosterona etc.; ou sintéticos como ftalatos, bifenilas, bisfenol-A, entre outros. O bisfenol-A, também denominado de BPA (por causa de sua escrita em inglês "Bisphenol A") é um composto prejudicial à saúde dos seres humanos e ao meio ambiente. Este é classificado como plastificante, por estar presente como aditivo na composição do plástico, principalmente o policarbonato e as resina epóxi. Por ser um desregulador endócrino, o BPA pode causar muitos problemas, mesmo em concentrações muito baixas (SANTOS, 2019).

Apesar de não ter correlação entre a exposição ao BPA e doenças, os dados indicam que há uma forte associação ao aumento da utilização deste composto e o

crescente desenvolvimento de doenças como obesidade, cânceres hormono-dependentes e desordem do sistema imunológico, reprodutivo e neurológico. Assim, as legislações de países como Canadá, Estados Unidos, Japão e países da União Europeia possuem restrições quanto ao uso de BPA, sendo que é proibida a fabricação e importação de artigos relacionados a crianças de 0 a 3 anos, assim como no Brasil. Na França, a utilização de BPA foi proibida em todos os recipientes, embalagens, papel térmico e utensílios alimentares (FARIAS, 2021).

A Autoridade Europeia para a Segurança de Alimentos (EFSA) pretende reduzir a dose diária admissível de BPA, pois estudos que surgiram de 2013 a 2018 indicam efeitos adversos deste composto, mesmo em concentrações baixas (abaixo da dose diária admissível estabelecida em 2015). Outras organizações já manifestaram suas preocupações sobre a exposição diária do BPA sobre o meio ambiente e os seres vivos, como a Organização Mundial da Saúde, Agência Nacional de Pesquisa de Câncer (IARC), além do Instituto Nacional do Câncer (INCA).

Devido aos potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde, atualmente estudos buscam tecnologias para remoção dos contaminantes emergentes dos recursos naturais, principalmente os hídricos. As Estações de Tratamento de Água (ETA's) e Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's) realizam tratamentos de água utilizando métodos convencionais e eliminando principalmente os particulados e microrganismos patogênicos (SANTOS, 2019).

A maioria dos tratamentos convencionais da água, não removem de forma eficiente os compostos orgânicos sintéticos e emergentes, sendo muito difícil considerá-los em análises de rotina na qualidade da água potável tratada, além de gerarem alto custo em equipamentos e na sua utilização (GWENZI *et al.*, 2017; MÜCKE, 2020). Assim, é necessária a utilização de métodos alternativos e complementares para a remoção dos contaminantes emergentes. Estes tratamentos podem ser: processos oxidativos avançados (POA's), ozonização, radiação UV, destilação ou separação por membranas e adsorção (SANTOS, 2019).

A adsorção é um método eficiente no tratamento de efluentes e na remediação de águas contaminadas. Esta tem grande aplicação nas indústrias bioquímica, química, petroquímica, dentre outros, sendo uma importante operação unitária de separação e purificação em diversas áreas. O processo de adsorção pode ser utilizado para retirar contaminantes encontrados na água, quando os

métodos tradicionais não são suficientes (GOMES *et al.*, 2016). É uma tecnologia promissora, por poder utilizar tanto adsorventes comerciais, como biossorventes, tendo processos mais sustentáveis e de baixo custo (LAPO *et al.*, 2020).

O carvão ativado comercial sempre foi muito utilizado como adsorvente nos processos de adsorção, mas por seu alto custo, vem se estudando os adsorventes alternativos ou biossorventes (STAVRINO; AGGELOPOULOS; TSAKIROGLOU, 2018). A biossorção é uma alternativa que utiliza biossorventes em substituição aos adsorventes comerciais. Consiste em um processo em que ocorre a ligação passiva de íons metálicos pela biomassa viva ou morta. A biomassa é considerada como matéria orgânica de origem microbiana, vegetal ou animal. Alguns pré-tratamentos podem ser utilizados na biomassa para melhorar suas características superficiais e aumentar a eficiência da adsorção, como por exemplo a pirólise (CLOSS, 2022).

Um bom desempenho da biossorção dependerá da seleção do material adsorvente. Vários estudos realizados indicam que os resíduos como a casca de melancia (BHATTACHARJEE; DUTTA; SAXENA, 2020), cinza da casca de arroz (CAETANO *et al.*, 2016), casca de banana (STAVRINO; AGGELOPOULOS; TSAKIROGLOU, 2018), dentre outros, contém sítios ativos que irão adsorver os contaminantes, sendo sugeridos para se obter ótimos resultados de remoção e tendo grande potencial como biossorventes.

A banana é cultivada em mais de 130 países onde, são produzidas cerca de 144 milhões de toneladas por ano (LAPO *et al.*, 2020). A utilização da casca da banana como biossorvente é uma alternativa por apresentar diferentes substâncias que irão atuar como ligantes de diferentes contaminantes. No Brasil, o cultivo da banana tem grande importância econômica, além de ser a segunda fruta que se destaca em relação à área colhida, quantidade produzida, valor da produção e consumo. No ano de 2020, foram produzidas 6.718.160 toneladas de banana no Brasil, já a safra de 2021, foi produzida 6.811.374 toneladas, sendo que 98% de sua produção foi destinada para mercado interno. Somente a região sul do Brasil produziu e consumiu aproximadamente 1 milhão de toneladas de banana (IBGE, 2022). Por ter estas características, as cascas de banana têm grande potencial para serem utilizadas na remoção de poluentes, sendo necessários maiores estudos para a avaliação de sua eficiência (SILVA *et al.*, 2019).

Além da disponibilidade de matéria prima para a produção do biossorvente a partir da casca de banana, estudos indicam que o mesmo tem potencial para a

remoção de diferentes contaminantes. Ashraf *et al.* (2017) encontraram como valores de eficiência 96% para a remoção do mesmo contaminante citado com o uso do bioissorvente modificados quimicamente. Temesgen, Gabbiye e Sahu (2018) encontraram valores de eficiência de 70,25% para a remoção do corante vermelho reativo, utilizando cascas de banana ativadas quimicamente. Martins *et al.* (2021) encontraram valores de 53,18% de eficiência para a remoção de chumbo utilizando o mesmo bioissorvente.

Os bioissorventes produzidos a partir da casca de banana também foram estudados por Fonseca (2020). No estudo foram produzidos dois bioissorventes para a remoção de cromo hexavalente em efluente sintético. O bioissorvente denominado "F" foi feito a partir da secagem e da moagem das cascas de banana, obtendo como eficiência de remoção $83,47 \pm 0,74\%$. O bioissorvente denominado "C", além da secagem e da moagem das cascas de banana, ainda foi ativado quimicamente com ácido fosfórico, na proporção de 1:2, obtendo como eficiência de remoção $89,41 \pm 0,80\%$. Os resultados do autor citado demonstraram que as remoções de cromo hexavalente foram próximas, sendo de maior interesse utilizar apenas o bioissorvente "F", não necessitando realizar a etapa de ativação química, que pode resultar na geração de efluentes e gases tóxicos, além da utilização de uma grande quantidade de água para a sua produção consequentemente aumentando o custo associado.

Através das estatísticas mencionadas, e considerando que a casca da banana corresponde a 40% do peso total da fruta, uma grande quantidade de toneladas de cascas de banana é produzida todo ano e apresentam potencial para sua utilização como bioissorvente. As cascas de banana são produzidas por residências, indústrias, restaurantes, lancherias, mercados, centrais de Abastecimento (CEASA) e uma grande quantidade de bananas e suas cascas são descartadas por não terem sido consumidas ou não poderem ser comercializadas por estarem passando do seu processo de maturação (FONSECA, 2020).

Realizando as pesquisas em literatura, observa-se que muitos trabalhos utilizam bioissorventes para a remoção de bisfenol-A de matriz aquática, mas não foram encontrados trabalhos que utilizam bioissorventes a partir da casca de banana para a remoção deste contaminante. Assim, torna-se importante testar este bioissorvente, que já foi eficiente para a remoção de diversos outros contaminantes, na remoção de bisfenol-A.

Assim, esta dissertação foi motivada pela conscientização de que é necessário preservar os recursos naturais, principalmente os hídricos, através da crescente contaminação de águas por contaminantes emergentes. O processo de adsorção mostra-se eficiente para o tratamento de águas, mas seu custo se eleva com a utilização dos adsorventes comerciais, como o tradicional carvão ativado. Desta forma, é importante a realização de estudos utilizando adsorventes alternativos, como os bioadsorventes. Resíduos como as cascas de banana, através de trabalhos já realizados, demonstraram potencial para a utilização como bioadsorvente, além de ser uma das frutas mais consumidas e produzidas no Brasil. Através disso, o estudo da presente dissertação está baseado na remoção do contaminante emergente bisfenol-A, de efluente sintético, utilizando o processo de adsorção com bioadsorvente produzido a partir da casca de banana.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do bioadsorvente feito a partir da casca de banana (CB) na remoção bisfenol-A (BPA) presente em efluente sintético.

1.1.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos do presente trabalho:

- a) Caracterizar os adsorventes em estudo (CB e CA);
- b) Avaliar a remoção do contaminante BPA através de um estudo cinético utilizando os adsorventes em estudo (CB e CA);
- c) Avaliar a remoção do contaminante BPA através de um estudo isotérmico utilizando os adsorventes em estudo (CB e CA);
- d) Verificar o potencial do bioadsorvente CB na remoção de bisfenol-A, realizando-se comparações com o adsorvente CA.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo aborda o referencial teórico sobre: qualidade das águas e tratamentos de efluentes, contaminantes emergentes, características do bisfenol-A e problemática de contaminação do meio ambiente e seres vivos. Engloba ainda o processo de tratamento por adsorção, incluindo adsorventes que podem ser utilizados, os modelos de cinética e de isotermas de adsorção e, por fim, a casca de banana, que é matéria-prima para a obtenção do CB.

2.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS E TRATAMENTO DE EFLUENTES

A água é um bem muito importante e valioso para os seres vivos, fauna, flora e meio ambiente. É estimado que 97,5% da água existente está presente em mares e oceanos, sendo salgada e imprópria para o consumo. Os 2,5% da água doce são divididos em 69% de água de geleiras, ou seja, de difícil acesso; 30% de águas subterrâneas, que estão armazenadas em aquíferos; 1% de água que se encontra em rios. Avaliando estes dados, este bem valioso precisa ser cuidado e bem utilizado, para que não se tenha prejuízos para a vida humana (ANA, 2022).

A água é essencial para a sobrevivência de organismos vivos e a sua utilização atende as necessidades pessoais dos seres vivos, além das atividades econômicas (industriais e agrícolas) e sociais (MÜCKE, 2020). Esse bem valioso é compartilhado por diferentes países, não havendo barreiras físicas ou políticas que limitem a mesma. O Brasil compartilha aproximadamente 82 rios com seus países vizinhos, incluindo bacias importantes como a do Prata e Amazonas e aquíferos importantes como Amazonas e Guarani (ANA, 2022).

Por possuir uma quantidade significativa de volume hídrico em terras brasileiras, tem-se a necessidade de preservação deste bem de consumo (SANTOS, 2019). A diversificação na utilização da água quando realizada de forma inadequada, traz consequências preocupantes para a sua qualidade havendo a poluição e comprometendo os recursos hídricos (MÜCKE, 2020).

A água é um recurso renovável, mas tem um ciclo de renovação lento, assim, a contaminação e poluição dela, trazem vários problemas para a sociedade. As indústrias trouxeram avanços e benefícios para a vida do ser humano, mas, há cada

vez mais contaminantes em contato com a água, como fármacos, pesticidas, plastificantes, metais tóxicos, hidrocarbonetos, entre outros (SANTOS, 2019).

Com o crescimento da população, urbanização, desenvolvimento agrícola e industrial, além das mudanças climáticas, se tornou muito difícil o acesso a uma água limpa e de qualidade. Estas condições fazem com que os corpos hídricos sejam sobrecarregados com grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos. A contaminação das águas superficiais ameaça milhões de pessoas no mundo. Se não houver um tratamento adequado, os diversos poluentes atingem a água potável e águas que servem para a irrigação dos alimentos e para fins recreativos, contaminando assim, os seres vivos e o meio ambiente (FARIAS, 2021).

A poluição das águas superficiais e a qualidade da água potável no Brasil é um problema cotidiano devido à falta de políticas públicas adequadas. Estima-se que quase 35 milhões de pessoas no Brasil vivem sem água tratada e cerca de 100 milhões não tem acesso à coleta de esgoto (EXAME, 2023). O cenário atual do Rio Grande do Sul mostra que quase 90% da população do Estado tem acesso à água tratada, mas apenas 33,5% da população contava com coleta de esgoto sanitário em 2020 (BENITES, 2022). É uma situação preocupante, pois se não há água e esgoto tratado, o resultado são doenças que poderiam ser evitadas e que podem até levar à morte por contaminação (VASCO, 2022). Observando a região de área rural do Brasil, dos 39 milhões de habitantes que vivem nesta área, apenas 20,5% têm acesso aos serviços adequados de saneamento básico (ENTRESOLOS, 2023).

O tratamento de efluentes realizado nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's) no Brasil, normalmente consiste em quatro etapas principais: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. O tratamento preliminar é realizado para a remoção grosseira de sólidos, protegendo os equipamentos e instalações evitando entupimento de tubulações e bombas. As técnicas utilizadas para este tratamento são a aeração, que consiste na remoção de gases dissolvidos, o gradeamento, que consiste basicamente na remoção dos sólidos com diâmetro superior a 10 mm, o peneiramento, que pode ser utilizado em substituição ao gradeamento, removendo sólidos com diâmetro superior a 1 mm, a caixa de areia, onde ocorre a sedimentação dos sólidos, a equalização, onde a vazão é regulada e será constante em todas as etapas, o tanque de mistura rápida/neutralização/correção de pH, onde os produtos químicos são adicionados (SCHORR, 2022).

O tratamento primário é realizado para a remoção de sólidos suspensos e diminuindo a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). As técnicas empregadas neste tratamento podem ser a coagulação, tendo por finalidade a transformação das impurezas que estão em suspensão em partículas que sejam removidas por sedimentação ou filtração. Além disso, a floculação, ocorrendo após a coagulação e formando sólidos maiores e estáveis. A sedimentação, onde ocorre a deposição de materiais em suspensão, pela ação da gravidade. Por fim a filtração, em que substâncias porosas retêm impurezas, separando-as do líquido (SCHORR, 2022; PROXEN, 2021).

O tratamento secundário, conhecido também como biológico, tem como principal objetivo a transformação das moléculas complexas do material orgânico em compostos simples, sais minerais e CO₂. Isso ocorre através de microrganismos que degradam a matéria orgânica através de reações enzimáticas. As técnicas utilizadas para este tratamento podem ser: lagoas de estabilização, consistindo em um enorme tanque artificial construído com a finalidade do tratamento de efluentes; sistemas anaeróbios, sendo a mineralização da matéria orgânica através de um sistema em condições de ausência de oxigênio; filtro biológico, onde a biodegradação das matérias orgânicas se dá pela presença de oxigênio dissolvido; biodiscos, onde o tratamento aeróbio é feito através de placas de PVC, polietileno, poliestireno ou polimetacrilato, estando aproximadamente 40% submersas que giram na velocidade de 1 a 2 RPM; lodos ativados, em que se mistura o lodo e o efluente e se decompõe a matéria orgânica pelo metabolismo das bactérias que estão presentes (SCHORR, 2022; PROXEN, 2021).

O tratamento terciário também é conhecido como tratamento avançado, complementar ou de polimento. É a última etapa no tratamento de efluentes e após, as águas tratadas podem retornar ao seu destino se estiverem com seus padrões dentro dos limites que preconiza a legislação. Este tratamento engloba vários processos e operações visando a retirada de contaminantes específicos que não foram removidos nos demais tratamentos. No Rio Grande do Sul, a resolução CONSEMA 395 preconiza um grau de tratamento maior aos efluentes, obrigando que as instalações de tratamento de efluentes tenham outras operações que removam compostos adicionais. As técnicas principais usadas neste tratamento são: precipitação química, troca iônica, separação por membranas, adsorção, entre outros (SCHORR, 2022; PROXEN, 2021).

A maioria das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's) são do tipo convencional, compostas por etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação (GWENZI *et al.*, 2017). Mesmo passando por várias etapas de tratamento, o método de tratamento convencional não é eficiente para a retirada dos contaminantes emergentes, levando os seres vivos e o meio ambiente à exposição a estes contaminantes. Um grande problema é o retorno destes poluentes a mananciais hídricos, principalmente para as águas superficiais, podendo chegar às águas subterrâneas e a contaminar as mesmas (ROZINO, 2022).

A ineficiência dos sistemas de tratamento de efluentes, o crescente uso de compostos químicos e o lançamento inadequado dos efluentes industriais e domésticos, tem aumentado a concentração dos contaminantes emergentes nos ecossistemas aquáticos e terrestres. Estes contaminantes são detectados em concentrações muito baixas e diversos estudos indicam a presença deles nos efluentes domésticos e industriais. Assim, seguem aos recursos hídricos com pouco ou nenhum tratamento eficiente para a sua remoção. A meia vida destes compostos normalmente é pequena, mas com o lançamento constante deles e as descobertas que eles são tóxicos, há preocupação, pois, doses muito baixas já podem provocar alterações no organismo (MÜCKE, 2020).

Há vários métodos que podem ser usados para a remoção dos contaminantes emergentes, sendo muitas vezes efetivos. Estes métodos apresentam alguns riscos de gerar subprodutos tóxicos além de baixa relação custo-eficácia (SANTOS, 2019). O Quadro 1 apresenta as vantagens e desvantagens dos diferentes métodos que são usados no tratamento de efluentes. Os tratamentos que normalmente são realizados em laboratório são precipitação química e filtração, adsorção, troca iônica, oxidação e redução química e biológica. Os demais tratamentos têm um custo mais elevado, sendo realizados por empresas com instalações especializadas (FRANCO; CASTRO; WALTER, 2015).

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens dos métodos utilizados no tratamento de efluentes.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química e filtração	Tem baixo custo, além de ser um processo simples.	Separação difícil e não efetiva para concentrações de contaminantes altas, além de produzir lamas.
Tratamento eletroquímico	É possível recuperar os contaminantes	Há custos elevados para altas concentrações dos contaminantes.
Oxidação e redução química	Mineralização.	É necessária a utilização de produtos químicos.
Oxidação e redução biológica	Mineralização.	São usados sistemas biológicos, podendo haver taxas de conversão lentas, além de ser sensível ao clima.
Troca iônica	É possível a recuperação do contaminante, além de ser um processo efetivo.	As resinas utilizadas têm alto custo, além da sensibilidade com a presença de partículas.
Osmose Reversa	O efluente torna-se totalmente puro.	Necessidade de custos elevados e altas pressões.
Evaporação	O efluente torna-se totalmente puro	É necessário fonte de energia, tem custos elevados e produz lamas.
Adsorção	Podem-se utilizar diferentes tipos de adsorventes.	Pode não ser tão efetivo para alguns contaminantes.

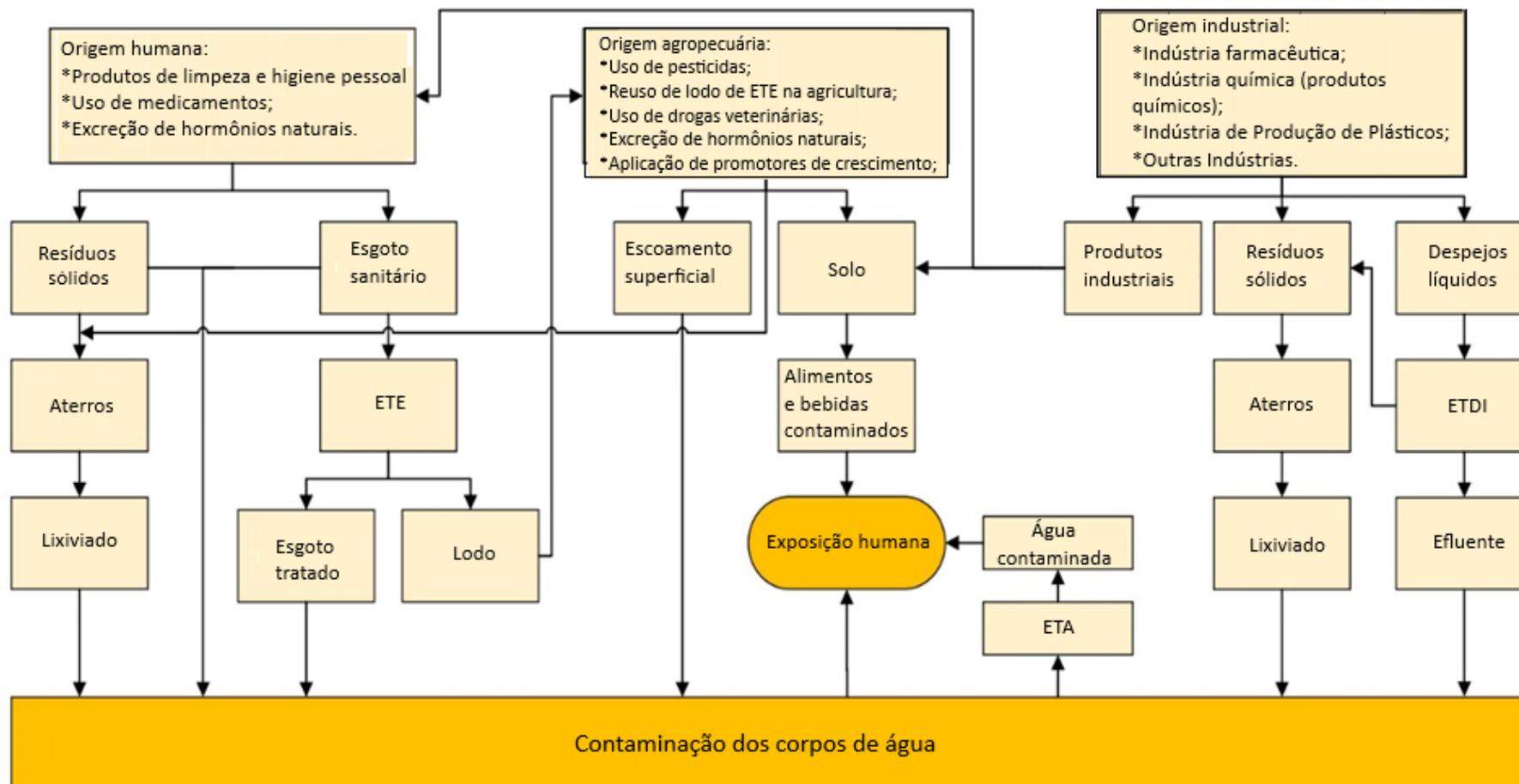
Fonte: Adaptado de Franco, Castro e Walter (2015).

O estudo da adsorção tem avançado na remoção de compostos químicos, como o BPA em matriz aquosa. Para se ter um processo adsorptivo eficiente deve haver alta capacidade de adsorção e eficiência para a remoção do contaminante. Os adsorventes podem possuir diversas estruturas geométricas e formas químicas. Muitos materiais que contêm celulose em sua composição são usados como adsorventes, como os resíduos agroindustriais, que tem baixo custo (SANTOS, 2019).

2.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os micropoluentes são compostos que são encontrados em quantidades traço na ordem de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L (SANTOS, 2019). Os contaminantes emergentes são substâncias que, com o avanço tecnológico, aumento da população e promoção do consumo, vem sendo produzidas e descartadas no meio ambiente de qualquer modo (ROZINO, 2022). Os principais segmentos que lançam contaminantes emergentes em recursos hídricos são: indústria farmacêutica, produção de plásticos, produtos de limpeza, entre outras (LIMA *et al.*, 2017). A Figura 1 apresenta as principais formas de exposição humana aos contaminantes emergentes.

Figura 1 – Principais formas de exposição humana aos contaminantes emergentes.



Fonte: Adaptado de Schmitt (2021); Lima *et al.* (2017).

A maioria dos contaminantes emergentes tem como efeito desregular o sistema endócrino dos seres vivos (ROZINO, 2022). O Quadro 2 apresenta as principais substâncias com potencial efeito de atuar como desregulador endócrino.

Quadro 2 – Principais substâncias com potencial efeito de desregulador endócrino.

Tipo	Substância	Referência
ESTEROIDES	<i>Naturais:</i> Estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), Estriol (E3) <i>Sintéticos:</i> 17 α -etinilestradiol (EE2), Mestranol, Dietilestilbestrol (DES)	Santos e Oliveira (2016)
ESTIMULANTES	Cafeína	Rozino (2022)
FITOESTROGÊNIOS	<i>Isoflavona:</i> Daidzeína e genisteína <i>Lignanas:</i> Metaresinol e Enterodiol	Santos e Oliveira (2016)
FÁRMACOS	Triclosano Ácido acetilsalicílico	Rozino (2022)
ALQUILFENÓIS	Nonilfenol Nonilfenol etoxilado Octilfenol Octilfenoletoxilado	Santos e Oliveira (2016)
COMPOSTOS POLIAROMÁTICOS	Bifenilas Policloradas Retardantes de Chama Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	Santos e Oliveira (2016)
PESTICIDAS	Organoclorados Organofosforados Piretróides	Rozino (2022)
PARABENOS	Benzilparabeno Isobutilparabeno Butilparabeno n-propilparabeno Etilparabeno Metilparabeno	Santos e Oliveira (2016)
METAIS TÓXICOS	Cádmio Mercúrio Chumbo Zinco	Santos e Oliveira (2016)
COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ESTANHO	Tributilestanho (TBT) Trifenilestanho (TPT)	Santos e Oliveira (2016)
PLASTIFICANTES	Ftalatos Trifenil fosfato Bisfenol-A	Rozino (2022)

Fonte: Elaborado pela autora.

2.2.1 Desreguladores Endócrinos

Os desreguladores endócrinos (DE) são substâncias químicas que se assemelham ou obstruem os hormônios, afetando o correto funcionamento do organismo. Há uma classificação quanto aos diferentes tipos de desreguladores endócrinos, sendo: hormônios naturais (estrogênio, testosterona e progesterona); fitoestrogênios (substâncias presentes em algumas plantas que se assemelham aos estrogênios quando ingeridas); hormônios sintéticos (através da fabricação de contraceptivos orais) e xenoestrogênios (produtos químicos industriais, como pesticidas, fármacos e plastificantes) (SCHMITT, 2021).

As diferentes substâncias podem agir no organismo de forma a: bloquear um hormônio ligando-se ao seu receptor; imitar os hormônios que ocorrem naturalmente no corpo; ou afetar a síntese, transporte, metabolismo e a excreção dos hormônios, assim, alterando a concentração deles no organismo. Para garantir de forma coordenada às ações dos hormônios dos seres vivos, é necessário um sistema endócrino funcional. Os hormônios são mensageiros químicos para que haja a comunicação entre os tecidos e os órgãos, na regulação das diferentes atividades comportamentais ou fisiológicas (SCHMITT, 2021).

Os principais alvos de desregulação endócrina são os tecidos adiposos, músculos, órgãos reprodutivos, glândulas mamárias e ossos (SCHMITT, 2021). Os desreguladores endócrinos causam muitos problemas aos seres vivos e ao meio ambiente. Apesar de haver baixas concentrações dessas substâncias, o risco não diminui, já que, com o passar dos anos, há o acúmulo destes resíduos nos seres vivos (SANTOS, 2019).

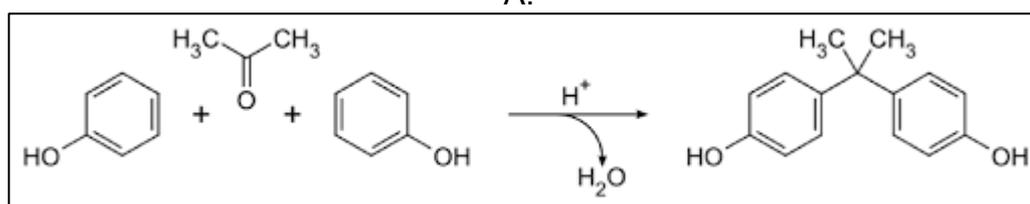
O bisfenol-A tem destaque por sua alta capacidade de desregulação endócrina (FARIAS, 2021). No Brasil tem-se um grande problema de contaminação de solos, rios e mares com resíduos plásticos. Estima-se que cada brasileiro pode gerar por ano 16 kg de plástico que chega até os oceanos. Entre julho de 2021 e abril de 2022, praticamente 3,44 milhões de toneladas de plástico, ou seja, 1/3 da quantidade produzida em todo o país teve estimativa de chegar aos oceanos. Além da poluição causada pelos resíduos plásticos, os riscos ambientais causados aos animais aquáticos e a maior ocorrência de microplásticos nas águas, os resíduos de bisfenol-A descartados no meio ambiente também são um grande problema. O BPA pode migrar para o meio ambiente em que o resíduo for descartado. Assim, há maior

facilidade deste contaminante emergente se acumular no meio ambiente e causar problemas aos seres vivos, fauna e flora (Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2022).

2.3 BISFENOL-A: CARACTERÍSTICAS E PROBLEMÁTICA

O bisfenol-A foi sintetizado em 1891 por Aleksandr P. Dianin e investigado para uso comercial desde a década de 1930 (SANTOS, 2019). É um sólido branco a temperatura ambiente, com odor característico de fenol, utilizado principalmente na fabricação de policarbonatos e resina epóxi (CETESB, 2020). É um composto químico que provém da reação de condensação de fenol com acetona e é utilizado como monômero. Um monômero é uma unidade básica de moléculas, que ao serem combinadas, formam um polímero. Ele possui uma molécula de carbono ligada a dois anéis aromáticos e duas ligações do grupo funcional metil. A molécula apresenta reatividade alta por causa dos grupos hidroxila que se ligam em cada anel aromático. O Bisfenol-A pode ser convertido em sais, éteres e ésteres (SANTOS, 2019). A Figura 2 apresenta a reação de condensação de fenol com acetona e a formação do bisfenol-A.

Figura 2 – Reação de condensação de fenol com acetona e a formação do bisfenol-A.



Fonte: Adaptado de Bernardo *et al.* (2015).

O comportamento dos contaminantes emergentes no meio ambiente está relacionado com as características físico-químicas, pois os efeitos causados por eles no meio ambiente não dependem somente de sua concentração no meio, mas também do tempo de exposição, bioacumulação, entre outros. O bisfenol-A tem suas propriedades que descrevem seu comportamento no meio, como se pode observar no Quadro 3 (SCHMITT, 2021).

Quadro 3 – Propriedades do bisfenol-A.

Propriedades	Bisfenol-A	Referência
Registro CAS	80-05-7	Cetesb (2020)
Nomes oficiais (IUPAC)	Bis (4-hidroxifenil) dimetil metano 4,4 – dihidroxidifenil propano 4,4 – dihidroxi – 2, 2 – difenil propano 4, 4 – isopropilidenodifenol	Santos (2019)
Fórmula Molecular	$C_{15}H_{16}O_2$	Cetesb (2020)
Aparência	Flocos e grãos sólidos de coloração branco-cristalino	Santos (2019)
Utilização	Plastificante	Schmitt (2021)
Peso molecular (g/mol)	228,1	Cavalcante (2021)
Ponto de Fusão (°C)	153	Cavalcante (2021)
Ponto de Ebulição (°C)	360,5	Cavalcante (2021)
Solubilidade em água (mg/L)	300	Haro (2013)
Temperatura de decomposição	> 200	Santos (2019)
Log da Constante de dissociação ácida (pKa)	9,59 – 11,30	Santos (2019)
Log K_{ow}	3,32	Schmitt (2021)
Log K_d	2,28	Schmitt (2021)

Fonte: Elaborado pela autora.

A solubilidade em água apresenta a concentração máxima que uma substância se dissolve em outra, dependendo da temperatura, presença de materiais particulados, pH ou matéria orgânica. O peso molecular está associado com a hidrofobicidade de uma substância, pois moléculas com alto peso molecular tendem a apresentar menor solubilidade em água (SCHMITT, 2021). Por ter valores moderados de solubilidade, o bisfenol-A apresenta baixa mobilidade no solo (CETESB, 2020).

Conforme o Quadro 3, o bisfenol-A apresenta uma temperatura de decomposição maior do que 200 °C. Considerando o tempo de contato de embalagens contendo BPA com alimentos, entre outros fatores, é possível haver migração deste composto para os alimentos em temperatura ambiente, não necessitando atingir apenas temperaturas altas (REDECANCER, 2019).

A constante de dissociação ácida é responsável pela tendência dos compostos de se dissociarem, sendo uma medida quantitativa da resistência de um ácido em solução (SCHMITT, 2021). O logaritmo da dissociação ácida mostra que quanto maior for o valor de pKa, mais fraco é o ácido e vice-versa. Assim, pode-se observar que o BPA tem características de ácido fraco em solução.

O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é um coeficiente que representa a razão entre a solubilidade de um composto em octanol (solvente não polar) e a sua solubilidade em água (solvente polar). Através disso, o Log K_{ow} é utilizado como indicador para a tendência de um composto orgânico para adsorver ao solo. Ele está relacionado com o potencial de bioconcentração de uma substância. Ele é utilizado para identificar se o composto tem caráter hidrofóbico, sendo propenso à partição da matéria orgânica, ou, em alguns casos, à partição de organismos vivos (bioacumulação), além de prever a sorção de um composto na matéria orgânica (LIPPI *et al.*, 2014).

Espera-se, de forma geral, que compostos com Log K_{ow} menor do que 3,0 sejam preferencialmente de fase aquosa, podendo ocorrer processos de fotodegradação, degradação, diluição e dispersão. Os contaminantes que tiverem Log K_{ow} entre 3,0 e 4,0 são denominados lipofílicos, pois podem ser atraídos por partículas lipídicas e sólidas, sendo depositadas nos sólidos da suspensão ou nos sedimentos, como é o caso do bisfenol-A. Contaminantes que tem Log K_{ow} maior do que 4,0 são hidrofóbicos e têm grande potencial de serem encontrados nos sólidos (SCHMITT, 2021).

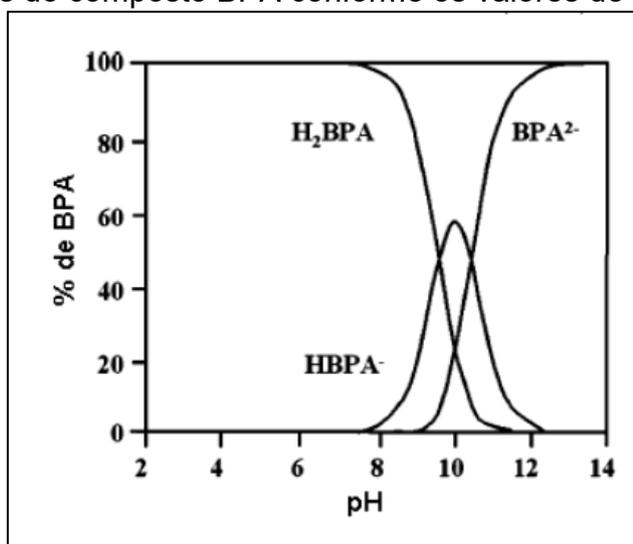
O coeficiente de distribuição sólido-solução (K_D) é usado para descrever a distribuição dos constituintes entre as fases sólida e líquida. Este parâmetro é usado porque é de fácil medição e fornece uma avaliação das propriedades de adsorção que compara diferentes solos ou elementos (SOARES, 2004). O Log K_D descreve o processo de partição dos contaminantes nas fases sólida e líquida. Em geral, valores de Log K_D menores que 2,0 indicam tendência quase nula de sorção. Valores de Log K_D entre 2,0 e 2,7 indicam baixa tendência para a sorção do composto. Valores de Log K_D maiores que 2,7 indicam alta tendência da sorção do contaminante (SCHMITT, 2021).

Observando as propriedades do bisfenol-A conforme o Quadro 3, por mais que a solubilidade em água do mesmo é razoavelmente moderada, o valor de Log K_{ow} indica que o mesmo tende a ser adsorvido pela matéria orgânica. O valor de

Log K_b indica que o BPA se apresenta de forma geral nos sedimentos presentes em solução e não propriamente no líquido. O BPA no meio ambiente pode se degradar de forma biológica, estimando-se uma meia-vida entre 2,5 e 4 dias em águas, por ter também principalmente contato com o oxigênio (SCHMITT, 2021).

O BPA também pode se apresentar de várias formas, conforme o valor do pH do meio, como pode ser observado através da Figura 3. Se o pH estiver abaixo de 8, o mesmo encontra-se em sua forma molecular (H_2BPA), tendo cargas nulas em sua superfície. Os valores de pH acima de 8 indicam que o composto se apresenta na forma de um ânion ($HBPA^-$ ou BPA^{2-}), tendo cargas negativas em sua superfície (HARO, 2013).

Figura 3 – Formas do composto BPA conforme os valores de pH do meio.



Fonte: Adaptado de Haro (2013) e Bautista-Toledo *et al.* (2005).

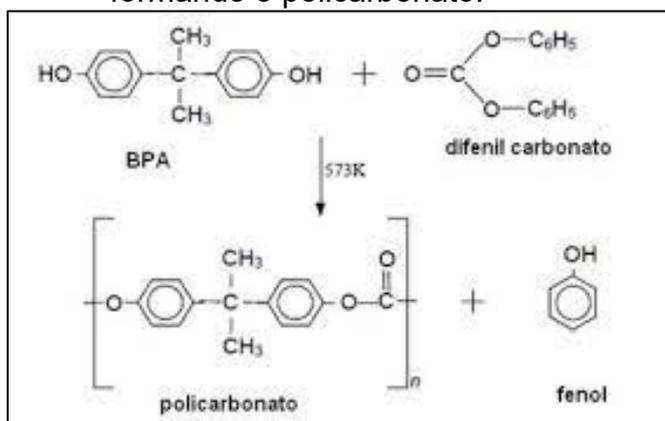
O BPA é uma molécula muito instável, que pode ser liberada facilmente dos produtos, como o plástico, com o aumento de temperatura. A absorção deste composto no organismo traz efeitos negativos ao sistema reprodutivo, tireoide e outros componentes deste sistema. O BPA está associado também a várias doenças como: doenças alérgicas, câncer de próstata, aumento das taxas de puberdade feminina precoce, infertilidade masculina, hiperatividade em crianças, efeitos hepáticos e metabólicos de obesidade, acumulação lipídica e diabetes (SANTOS, 2019).

Mundialmente, os plásticos de policarbonato (PC) correspondem a 70% da produção global de BPA e outros 30% correspondem à resina epóxi. O policarbonato

é um plástico rígido, com alta transparência, resistência e durabilidade usadas nas mais diversas áreas, desde embalagens e recipientes para alimentos e bebidas, até outras utilidades. O policarbonato pode ser usado em telefones, utensílios domésticos e automóveis (SANTOS, 2019). O PC é um poliéster de cadeia linear que é obtido através de uma reação de transesterificação entre um composto aromático hidroxilado (BPA) e carbonato de difenila ou cloreto de carbonila (BERNARDO *et al.*, 2015).

A Figura 4 apresenta a reação de transesterificação entre o bisfenol-A e o carbonato de difenila, formando o policarbonato.

Figura 4 – Reação de transesterificação entre o bisfenol-A e o carbonato de difenila, formando o policarbonato.



Fonte: Adaptado de Teleginski (2016).

O policarbonato tem como características: alta transparência, leve, resistência ao choque e as variações de temperatura desde -40 a 145°C. Ele é muito utilizado na fabricação de recipientes retornáveis e reutilizáveis que entram em contato com alimentos. O PC é um composto estável, mas dependendo da temperatura ou pH, pode sofrer hidrólise e liberar BPA no alimento. Foi verificado que houve um aumento de 55 vezes dos valores de migração do BPA a 100 °C, em comparação com a migração de BPA a 20°C. Pesquisas indicam que a migração de BPA para os alimentos aumenta progressivamente com a reutilização contínua do recipiente plástico de policarbonato (BERNARDO *et al.*, 2015).

A resina epóxi é usada principalmente no revestimento interno de latas e tampas de garrafa. (SANTOS, 2019). As principais resinas sintéticas usadas no envernizamento de latas metálicas são dos grupos de epóxios, fenólicos e epóxi-fenólico. As resinas epóxi são obtidas da reação entre bisfenol-A e a epícloridrina,

que resulta no monômero também conhecido como éter diglicídico do BPA (BERNARDO *et al.*, 2015).

A Figura 5 apresenta a reação do bisfenol-A com a epiclorigrina, formando a resina epóxi.

Figura 5 – Reação do Bisfenol-A com a Epiclorigrina, formando a resina epóxi.



Fonte: Adaptado de Lima e Assumpção (2019).

O BPA também pode ser usado no processo de produção do policloreto de vinila (PVC), na reciclagem de papel térmico e selantes metálicos (SANTOS, 2019). O PVC é um dos polímeros mais versáteis devido a possibilidade em reagir com diferentes aditivos. (MADALENO *et al.*, 2009).

A principal fonte de exposição ao BPA é o alimento, pois ele pode migrar das embalagens revestidas. O grau de migração depende da temperatura a que está sujeito do que o tempo de uso da embalagem. Em roedores, estudos mostram que a exposição a altas concentrações de BPA podem ocorrer redução de peso ao nascer, redução da sobrevivência e do crescimento da prole. Para concentrações baixas (semelhantes as quais o ser humano está exposto) podem surgir efeitos no cérebro, no comportamento, no desenvolvimento da próstata e glândulas mamárias (CETESB, 2020).

O bisfenol-A não ocorre como um gás na atmosfera, mas as emissões podem ocorrer durante a fabricação e degradação química e física do produto. A meia-vida estimada da degradação do BPA na atmosfera por reações com os radicais hidroxila é de 0,13 dia, indicando que a substância será oxidada no ar. Estudos indicam que o BPA não degrada ou degrada lentamente onde não há oxigênio, e sua detecção em sedimentos é mais uma evidência da lenta degradação (CETESB, 2020). As fontes de poluição das águas por BPA são os vazamentos acidentais de indústrias e

efluentes, além de outras fontes de produtos domésticos de uso diário (SANTOS, 2019).

Zieliska *et al.* (2019) afirmam que as concentrações de BPA normalmente estão abaixo de 1 µg/L nos ambientes aquáticos, mas nos efluentes industriais é possível encontrar concentrações de 100 a 1000 µg/L. A exposição dos seres humanos ao BPA é associada à vários efeitos negativos à saúde, como impactos na reprodução e no desenvolvimento. Apesar disso, as indústrias de plastificantes mundial afirmam que o composto possui uma pequena dose de toxicidade (ZIELISKA *et al.*, 2019).

A EFSA reavaliou os riscos de BPA nos alimentos e propõe reduzir consideravelmente a dose diária admissível em comparação com sua avaliação de 2015. A dose diária admissível é a quantidade de uma substância (kg de peso corporal) que pode ser ingerida diariamente ao longo da vida sem que haja riscos à saúde. Em 2015, este valor foi fixado em 4 µg/kg de massa corporal/dia. Já, o novo valor estabelecido será de 0,04 ng/kg de massa corporal/dia, 100.000 vezes menos. Ao comparar a nova dose diária admissível com as estimativas de exposição dos consumidores de BPA nos alimentos, a EFSA conclui que as pessoas são expostas a uma quantidade maior em todos os grupos etários, causando preocupações a saúde.

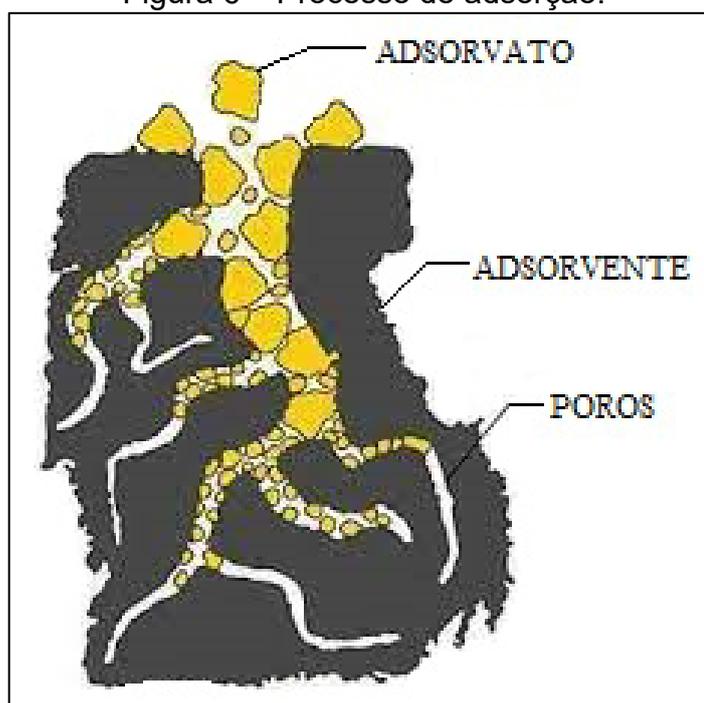
2.4 ADSORÇÃO

Uma das principais áreas de pesquisa atualmente está relacionada à qualidade e tratamento de águas e efluentes. Há vários métodos convencionais difundidos a muitos anos para o tratamento das águas, como por exemplo a troca iônica, a precipitação, a filtração por membrana, a coagulação, entre outros. Muitas são as limitações de alguns destes métodos, ou o custo elevado de alguns destes processos, impacto ambiental, viabilidade e ineficiência na remoção dos contaminantes emergentes. Neste contexto, a utilização de tecnologia de adsorção destaca-se como uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de águas, por se mostrar eficiente na remoção de diversos tipos de contaminantes (BHATTACHARJEE; DUTTA; SAXENA, 2020).

A adsorção é uma operação unitária conhecida desde 1773, por C. W. Scheele, que observou a capacidade de adsorção de vapores de algumas

substâncias porosas. Esta operação unitária consiste na separação de compostos de uma mistura, havendo transferência de massa entre uma fase fluida (vapor, gás ou líquido) e um adsorvente sólido. Os elementos que fazem parte do processo de adsorção são o adsorvente, que é o material em que os compostos ficam retidos em seus poros, e o adsorvato, que são os compostos que serão retirados da fase fluida (CLOSS, 2022). A Figura 6 exemplifica o processo de adsorção.

Figura 6 – Processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Gomes (2015).

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa do tipo sólido-fluido em que os contaminantes irão se concentrar na superfície dos adsorventes. O adsorvente fixa o soluto em sua superfície através das forças de ligação, podendo haver a fisissorção ou a quimissorção. A fisissorção ou adsorção física é reversível e rápida, sendo que o adsorvato se liga no adsorvente através das forças de Van der Waals. A quimissorção ou adsorção química envolve a reação química entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente, sendo que o composto só será removido por meio da dessorção (SILVA, 2014). O Quadro 4 apresenta as diferenças entre os fenômenos de quimissorção e fisissorção.

Quadro 4 – Diferença entre os fenômenos de quimissorção e fisissorção.

Quimissorção	Fisissorção
Transferência de elétrons com formação de ligações entre o adsorvato e o adsorvente.	Sem transferência de elétrons, pode ocorrer polarização do adsorvato.
Ativada, podendo ser lenta e irreversível.	Rápida, não ativada e reversível.
Alto calor de adsorção.	Baixo calor de adsorção.
Possível em uma ampla faixa de temperatura.	Significante somente a temperaturas relativamente baixas.
Pode envolver dissociação.	Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas.
Somente monocamada.	Monocamada ou multicamada.
Altamente específica.	Não é específica.

Fonte: Adaptado de Lermen (2017).

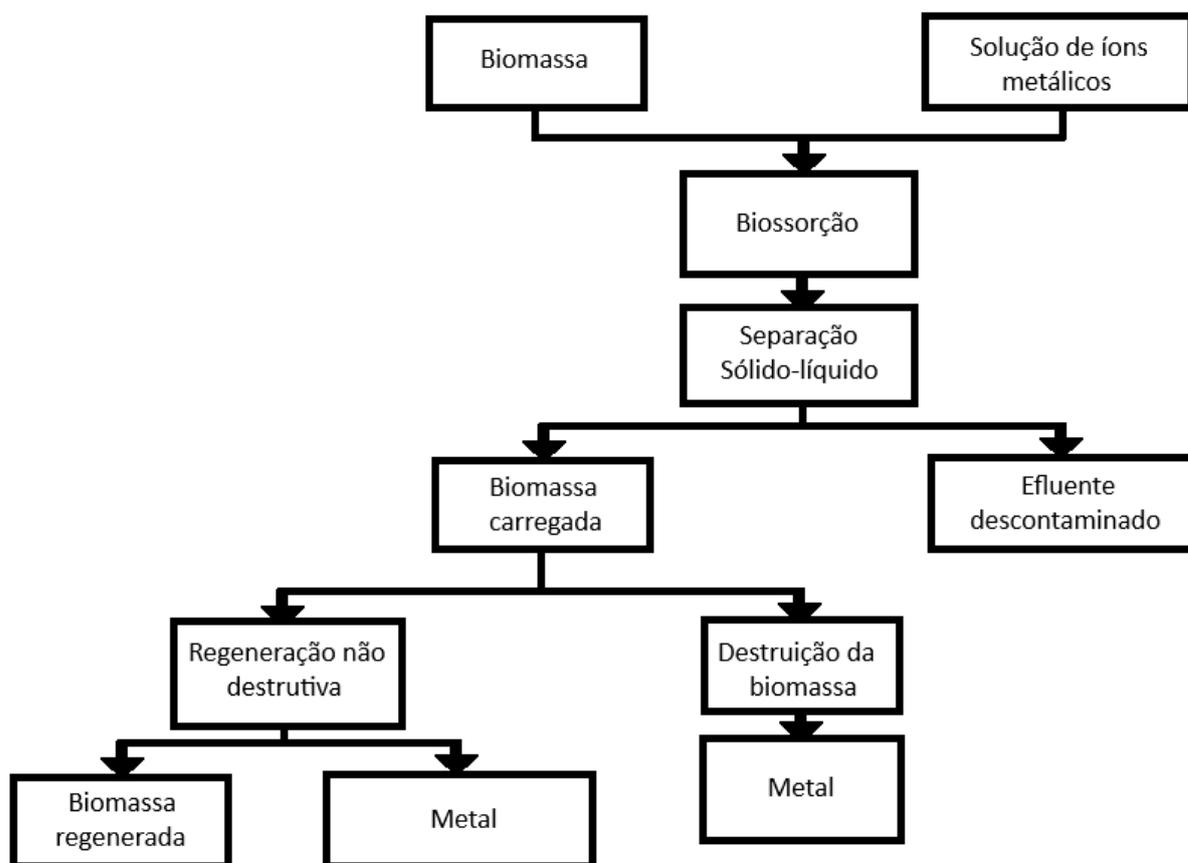
A adsorção é um fenômeno de superfície e as propriedades físicas e químicas podem afetar todo o processo. Para um adsorvente ser eficiente ele deve ter alta capacidade de superfície, além de ter interações com o adsorvato que se deseja remover. Um adsorvente também deve ter viabilidade de sua aplicação, ou seja, ser de baixo custo, disponível em grande quantidade, não ser tóxico, ser estável em diferentes condições ambientais e ter resistência à abrasão (SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019). O adsorvente mais utilizado no processo de adsorção é o carvão ativado. A adsorção com carvão ativado é um processo eficiente, mas muitas vezes apresentam altos custos para as indústrias. Por isso, vem sendo estudado o processo de adsorção com a utilização de adsorventes alternativos, visando uma metodologia simples e de baixo custo. O processo de biossorção é caracterizado pela utilização de biossorventes, sendo materiais de origem biológica e que podem ser tão eficazes tanto quanto os adsorventes comerciais (SILVA, 2014).

A biossorção é um processo em que os contaminantes são removidos por meio de adsorventes alternativos. Os biossorventes são adsorventes alternativos obtidos a partir de biomassas, sendo que a principal matéria prima utilizada são os resíduos agroindustriais. Os biossorventes se ligam às moléculas contaminantes, sendo possível removê-los da solução, isso ocorre, pois os mesmos possuem uma estrutura complexa, tendo vários grupos funcionais que atraem os contaminantes.

Alguns exemplos resíduos agroindustriais que vem sendo utilizados na produção de biossorventes são cascas de arroz, cascas de amendoim, maçã, coco, grãos de café, cascas de banana, entre outros. Nas cascas de frutas, os principais compostos encontrados são celulose, hemicelulose e lignina. Os biossorventes, que tem celulose, têm diversos grupos funcionais como aminas, ésteres, álcoois, entre outros, sendo capazes de se ligar em moléculas dos contaminantes (SINGH *et al.*, 2021).

A biossorção é um processo simples e consiste na mistura da biomassa (biossorvente) com a solução de moléculas de adsorvato. Após, é realizado o processo de separação do sólido e do líquido, havendo a descontaminação do efluente. O sólido restante encontra-se carregado com alta carga de contaminantes, podendo haver o processo de regeneração (separação da biomassa e dos contaminantes) ou pode ser realizada a destruição da mesma (restando somente os contaminantes). Para uma biomassa ter maior potencial como adsorvente alternativo, é importante a avaliação da capacidade de regeneração em ciclos sucessivos de adsorção/dessorção. Para haver um bom adsorvente, a regeneração não deve diminuir a capacidade de biossorção e nem causar danos físico-químicos ao mesmo (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017). A Figura 7 apresenta o fluxograma do processo da biossorção.

Figura 7 – Fluxograma do processo de biossorção.



Fonte: Adaptado de Boniolo (2008).

2.4.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A adsorção é um processo que depende de vários fatores, como as propriedades de adsorvente e adsorvato, condições do processo, pH, ponto de carga zero, temperatura, entre outros. A polaridade ou o tamanho das moléculas do adsorvato afetam diretamente a eficiência de adsorção, assim como a sua concentração inicial, pois, quanto maior for a concentração, haverá mais moléculas competindo para se aderir à superfície do adsorvente. Para os adsorventes, as propriedades mais importantes para a determinação da eficiência do processo são: área superficial, volume, porosidade e tamanho de poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O pH afeta diretamente o processo de adsorção, pois é capaz de alterar a distribuição das espécies químicas, havendo diferentes intensidades deste efeito para vários tipos de adsorventes, já que as cargas de superfície são dependentes das características e da composição deles. O ponto de carga zero (PCZ) é o ponto

onde a carga do adsorvente apresenta-se nula, sendo um índice que informa quais valores de pH a superfície do adsorvente torna-se positiva ou negativa. Assim, para valores de pH inferiores ao PCZ, a superfície do adsorvente apresenta-se positiva, favorecendo a adsorção de ânions. Para valores de pH acima do PCZ, a superfície do adsorvente apresenta-se negativa, favorecendo a adsorção de cátions (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O tempo de contato é um parâmetro importante, principalmente porque é o fator que indica o comportamento da cinética de adsorção para determinado adsorvente, dependendo de uma determinada concentração inicial do adsorvato. A temperatura é outra propriedade que afeta o processo de adsorção, pois um aumento da temperatura pode causar um aumento de energia cinética e da mobilidade das espécies do adsorvato, podendo provocar também um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. A alteração da temperatura afeta a capacidade de adsorção, principalmente porque se a temperatura estiver mais alta, há uma desobstrução dos poros no interior da estrutura do adsorvente, aumentando a velocidade da adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A área superficial e tamanho de poros também são parâmetros importantes para a avaliação da eficiência da adsorção. O método de adsorção de gás nitrogênio (N₂) é utilizado para determinar a área superficial de sólidos e classificar a estrutura dos poros que são apresentados por ele. Para a determinação da porosidade e da área superficial é necessário avaliar a isoterma de adsorção do nitrogênio líquido, obtida a partir da temperatura de 77 K (ALTOÉ, 2016).

A forma obtida da isoterma de adsorção depende da estrutura do sólido, sendo que a isoterma expressa o volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa. Conforme a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), há quatro tipos de isotermas que caracterizam os adsorventes (ALTOÉ, 2016). São elas:

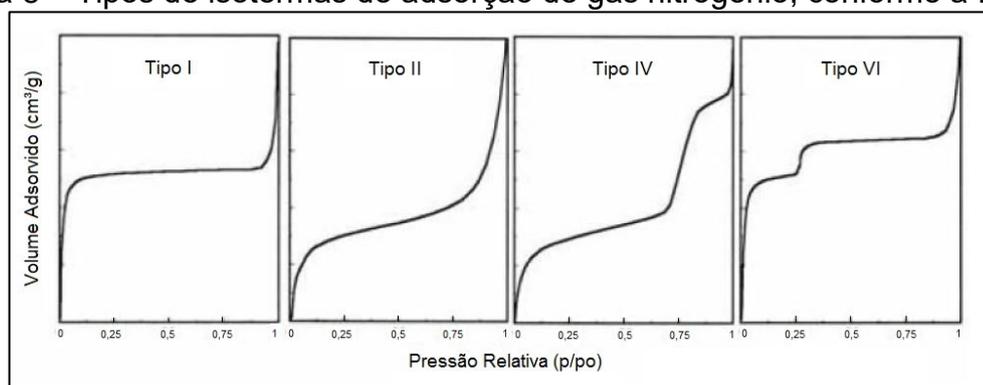
- Isoterma tipo I (sólidos microporosos): a adsorção ocorre em poucas camadas moleculares e os poros são maiores que o diâmetro da molécula de gás, ocorrendo a adsorção a baixas pressões relativas por causa da forte interação entre a superfície dos poros e o adsorvato;
- Isoterma tipo II (sólidos macroporosos): ocorre a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas em baixas pressões e, para altas pressões,

prevalece a adsorção de multicamadas, aumentando a espessura da camada até atingir a pressão de saturação;

- Isoterma tipo IV (sólidos mesoporosos): a adsorção ocorre com a formação de multicamada até a condensação nos poros quando houver altas pressões. O volume adsorvido aumenta com o crescimento dos mesoporos;
- Isoterma tipo VI (sólidos ultramicroporosos): a pressão depende do adsorvato e sua interação com a superfície, sendo que o processo ocorre em pressões definidas quando o sólido é uniforme.

A Figura 8 apresenta os tipos de isotermas de adsorção de gás nitrogênio, conforme a IUPAC.

Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção de gás nitrogênio, conforme a IUPAC.



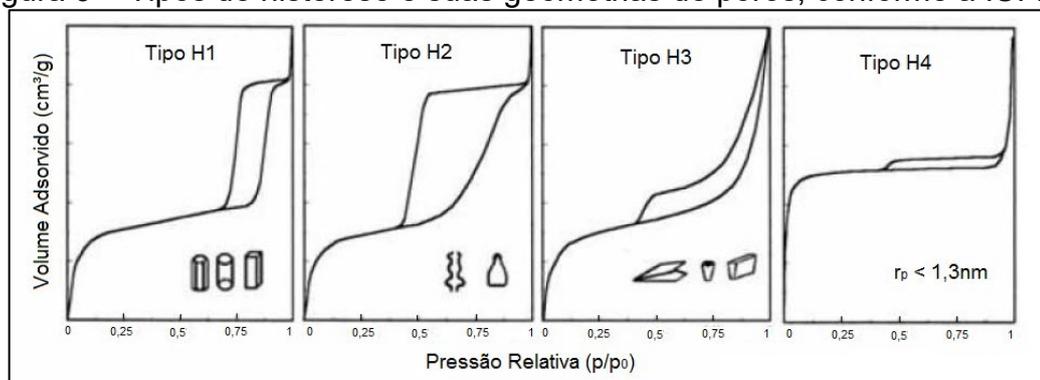
Fonte: Adaptado de Altoé (2016).

Após a adsorção, com a diminuição da pressão, pode-se obter uma isoterma de dessorção. Normalmente ocasiona-se em uma histerese, ou seja, a isoterma de dessorção não coincide com a de adsorção (ALTOÉ, 2016). Assim, pode-se determinar a geometria dos poros de um sólido, havendo quatro tipos diferentes de histerese conhecidas. São elas:

- Tipo H1: onde os poros são regulares e tem formato poliédrico ou cilíndrico, tendo extremidades abertas;
- Tipo H2: onde os poros têm formato de garrafa, são cilíndricos com estrangulações, podendo ser fechados ou abertos;
- Tipo H3: onde os poros podem ter formato de placas, cunhas ou cones;
- Tipo H4: não há uma morfologia definida, mas o raio dos poros é menor que a molécula de adsorvato.

A Figura 9 apresenta os tipos de histerese e suas respectivas geometrias de poros, conforme a IUPAC (ALTOÉ, 2016).

Figura 9 – Tipos de histerese e suas geometrias de poros, conforme a IUPAC.



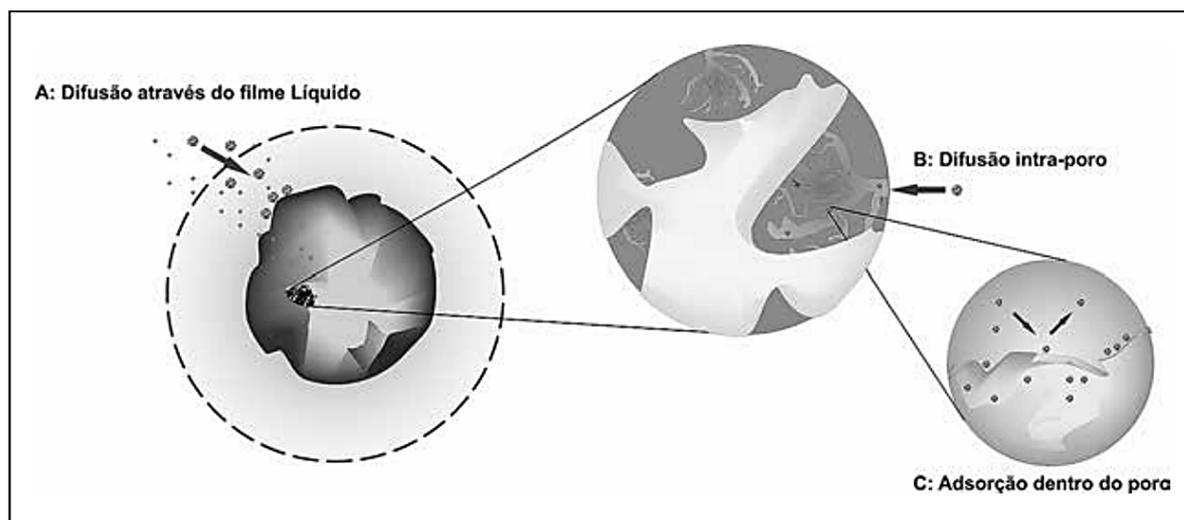
Fonte: Adaptado de Altoé (2016).

2.4.2 Avaliação da capacidade de adsorção

2.4.2.1 Cinética de adsorção

A cinética é um processo dependente das características físicas ou químicas do sistema experimental, adsorvente e adsorvato. A cinética é expressa como a taxa em que o adsorvato é removido, podendo ser demonstrada pela Figura 10. A figura mostra a primeira etapa (A) em que as moléculas do líquido serão transferidas para a superfície externa do adsorvente, sendo influenciada pela agitação e pela concentração dos contaminantes. Na segunda etapa (B), as moléculas do líquido são difundidas para o interior dos poros do adsorvente, sendo a etapa determinante, pois é dependente da natureza das moléculas do líquido. Na terceira etapa (C), há a adsorção nos sítios ativos dentro do poro (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 10 – Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

A velocidade de adsorção é influenciada por muitos fatores, como a agitação, a temperatura, a concentração inicial do adsorvato, a distribuição do tamanho de poros, tamanho das partículas, força iônica e pH. O processo de adsorção é mais rápido na primeira etapa, pois ocorre na superfície do adsorvente e nos poros mais acessíveis, com o passar do tempo o processo torna-se mais lento, ocorrendo na superfície interna do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A análise da cinética de adsorção pode ser feita através de modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem prevê a adsorção em sistemas sólidos-líquidos, se baseando na capacidade de adsorção do sólido, utilizando uma equação de velocidade (SILVA, 2014). Este modelo cinético descreve o fenômeno da fisissorção, onde a adsorção se baseia na capacidade do adsorvente em reter o adsorvato na superfície. A Equação 1 apresenta a equação de Lagergren, de pseudo-primeira ordem e, a Equação 2 apresenta a equação de pseudo-primeira ordem linearizada, aplicando as condições de contorno: quando $q_t=0$, $t=0$; quando $q_t=q_t$, $t=t$ (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Já, a Equação 3 apresenta o cálculo da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (SILVA *et al.*, 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (mg/g).

A Tabela 1 apresenta alguns valores de parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem através de estudos de adsorção utilizando diferentes contaminantes e adsorventes.

Tabela 1 – Valores de parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem através de estudos de adsorção utilizando diferentes contaminantes e adsorventes.

Modelo de pseudo-primeira ordem						
Tipo de estudo	Contaminante	Adsorvente	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Referência
Adsorção	Azul de metileno	Carvão ativado a partir da casca de banana	8,30	0,0173	0,8591	Bugiereck <i>et al.</i> (2013)
Adsorção	Selênio	Casca de banana natural	0,0030734	0,0285	0,9577	Paniagua, Costa e Coelho (2021)
Adsorção	Azul de metileno	Casca de banana seca e moída	15,97	0,173	0,9900	Sallet <i>et al.</i> (2017)
Adsorção	Cromo Hexavalente	Farinha da casca de banana	-	0,011	0,9981	Fonseca (2020)
Adsorção	Benzeno	Cinza de Casca de Arroz	0,3980	0,0163	0,8974	Kieling (2016)
	Tolueno		0,2032	0,0175	0,7314	
	Etilbenzeno		0,1057	0,0209	0,7042	
	Xileno		0,8412	0,0182	0,7281	

Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo de pseudo-segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção em fase sólida, foi sugerido por Ho e Mckay, em 1999. A etapa determinante do processo é a quimissorção e é previsto o comportamento em todo o processo de adsorção (SILVA, 2014). A Equação 4 expressa o modelo de pseudo-segunda ordem, já a Equação 5 apresenta a linearização da equação (NASCIMENTO *et al.*, 2014) e, a Equação 6 apresenta o cálculo da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (SILVA *et al.*, 2018).

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times q_e \times t} \quad (6)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/(mg.min)).

A Tabela 2 apresenta valores dos parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem utilizando diferentes contaminantes e adsorventes.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros obtidos para o modelo de Pseudo-segunda ordem usando diferentes contaminantes e adsorventes.

Modelo de Pseudo-segunda ordem						
Tipo de estudo	Contaminante	Adsorvente	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	Referência
Adsorção	Azul de metileno	Carvão ativado a partir da casca de banana	8,30	0,034	0,9997	Bugiereck <i>et al.</i> (2013)
Adsorção	Selênio	Casca de banana natural	0,0048216	0,0023	0,8845	Paniagua, Costa e Coelho (2021)
Adsorção	Azul de metileno	Casca de banana seca e moída	6,132	0,015	0,997	Sallet <i>et al.</i> (2017)
Adsorção	Cromo Hexavalente	Farinha da casca de banana	-	0,436	0,9999	Fonseca (2020)
Adsorção	Benzeno	Cinza de Casca de Arroz	0,9739	0,2180	0,9988	Kieling (2016)
	Tolueno		0,9706	0,6154	0,9999	
	Etilbenzeno		0,9964	1,8823	0,9999	
	Xileno		0,9906	0,7963	0,9999	

Fonte: Elaborado pela autora.

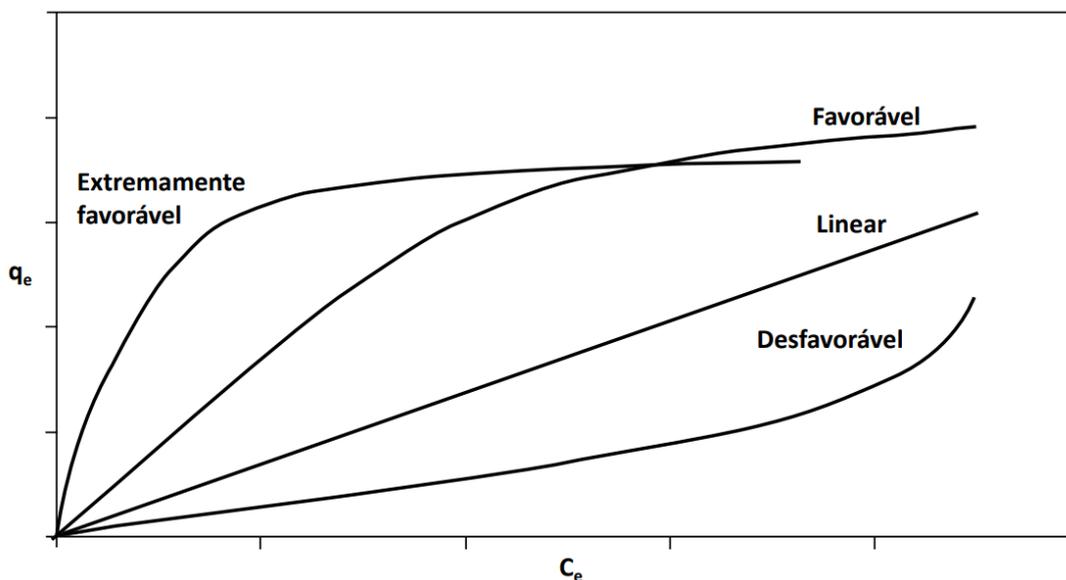
2.4.2.2 Isotermas de adsorção

A caracterização da adsorção pode ser realizada por meio de modelos de isotermas, possibilitando o estudo da capacidade de adsorção, além da força em que os contaminantes se ligam em um adsorvente (MARTINS *et al.*, 2015). A relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio de gás a temperatura

constante é chamada de isoterma de adsorção. A isoterma também pode ser definida como a curva relacionando a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração da fase fluida, após o equilíbrio de adsorção (SILVA, 2014).

No momento que o equilíbrio é atingido, tem-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e). Com as informações de capacidade de adsorção (q) e C_e obtém-se um gráfico que apresenta informações importantes para cada tipo de isoterma. A Figura 11 apresenta as curvas possíveis de isotermas de adsorção, sendo que: a isoterma linear indica que a massa de adsorvato retida pela massa de adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio na fase líquida; as isotermas favorável e extremamente favoráveis indicam que a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio na fase líquida; a isoterma desfavorável indica que a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente é baixa, mesmo havendo uma alta concentração de equilíbrio na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 11 – Curvas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

A isoterma de adsorção é muito importante para facilitar a compreensão e caracterização do processo de adsorção. Com a realização do estudo de um processo de adsorção, é necessário conhecer as informações de equilíbrio de adsorção e isto é possível através das isotermas de adsorção. As isotermas avaliam

a capacidade do adsorvente em adsorver determinada molécula, sendo um modo prático e simples para se determinar o potencial de utilização de um adsorvente em uma aplicação (SILVA, 2014). Os modelos de isotermas mais utilizados para a avaliação do comportamento da adsorção são os de Freundlich e Langmuir, por terem a capacidade de serem ajustados a uma variedade de dados de sorção (LERMEN, 2017).

2.4.2.2.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich supõe que exista a influência dos sítios ativos próximos na adsorção, havendo a adsorção de mais de uma molécula em cada sítio ativo. O modelo é representado por uma equação empírica com curva exponencial, sendo considerada a existência de adsorção em multicamadas, não prevendo a saturação da superfície e utilizando vários sítios de adsorção com energias diferentes (SILVA, 2014). Este modelo foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo empírico. Ele é aplicado a sistemas não ideais de adsorção em multicamada e de superfícies heterogêneas, considerando o sólido heterogêneo, assim aplicando uma distribuição exponencial para realizar a caracterização dos sítios ativos que possuem diferentes energias adsortivas. A Equação 7 apresenta a equação da isoterma de Freundlich, já a Equação 8 apresenta a equação linearizada deste modelo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg/L); $1/n$ é a constante que relaciona a heterogeneidade da superfície; e K_F é a constante da capacidade de adsorção de Freundlich (($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)}$)/g).

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do modelo de Freundlich em estudos de adsorção, utilizando diferentes adsorventes e contaminantes.

Tabela 3 - Valores obtidos para os parâmetros do modelo de Freundlich em estudos de adsorção utilizando diferentes adsorventes e contaminantes.

Modelo de Freundlich						
Tipo de estudo	Contaminante	Adsorvente	n	K_F ((mg^{1- (1/n)}·L^(1/n))/ g)	R	Referência
Adsorção	Azul de metileno	Carvão ativado a partir da casca de banana	3,671	107,168	0,9181	Bugiereck <i>et al.</i> (2013)
Adsorção	Chumbo	Carvão ativado a partir da casca de banana	0,054	7,214	0,992	Santos (2020)
Adsorção	Cromo Hexavalente	Farinha da casca de banana	1,43	1,00	0,9511	Fonseca (2020)
Adsorção	Benzeno	Cinza de Casca de Arroz	1,6482	0,9669	0,9204	Kieling (2016)
	Tolueno		1,6382	25,351	0,9591	
	Etilbenzeno		1,6866	3,619	0,9942	
	Xileno		2,4700	1,8736	0,9589	

Fonte: Elaborado pela autora.

2.4.2.2.2 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir foi desenvolvida por Irving Langmuir em 1918, onde ele relacionou o soluto adsorvido na superfície pela concentração de soluto na solução. O modelo prevê que a superfície do adsorvente contém vários sítios ativos, equivalentes, e cada um deles pode ser ocupado por apenas uma molécula adsorvida que não irá interagir com as outras moléculas e não realizará saltos de um sítio para outro. Quando houver a ocupação de todos os sítios ativos, completando a monocamada de adsorvato, a adsorção é finalizada. O modelo também supõe que a adsorção é constante em qualquer ponto da superfície adsorvente, não havendo dependência da presença de moléculas adsorvidas (SILVA, 2014).

Na isoterma de Langmuir, a adsorção aumenta de forma linear com o aumento da concentração do adsorvato, se aproximando de um valor constante, já que há um número limitado de sítios ativos. O modelo de Langmuir é muito utilizado no tratamento matemático de dados experimentais dos processos de adsorção, representando melhor as observações, se for comparado com o de Freundlich, para a formação de camadas monomoleculares. A Equação 9 apresenta a isoterma de Langmuir, já a Equação 10 apresenta a isoterma de Langmuir linearizada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (10)$$

Onde: q é a quantidade de soluto que é adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg); e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Outro parâmetro importante para a isoterma de Langmuir é o indicativo fator de separação (R_L), que corresponde ao grau de desenvolvimento da adsorção. Se o adsorvato prefere a fase sólida a líquida, ou seja, R_L é um valor maior que 0 e menor do que 1, a adsorção é favorável. Se o soluto prefere a fase líquida à sólida, ou seja, $R_L=1$, a isoterma é linear. A Equação 11 mostra como calcular R_L (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

A Tabela 4 apresenta valores de parâmetros do modelo de Langmuir para diferentes estudos de adsorção utilizando contaminantes e adsorventes variados.

Tabela 4 – Valores de parâmetros do modelo de Langmuir para diferentes estudos de adsorção utilizando contaminantes e adsorventes variados.

Modelo de Langmuir						
Tipo de estudo	Contaminante	Adsorvente	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	Referência
Adsorção	Azul de metileno	Carvão ativado a partir da casca de banana	185,185	2,700	0,8058	Bugiereck <i>et al.</i> (2013)
Adsorção	Chumbo	Carvão ativado a partir da casca de banana	252,37	1,11×10 ⁻⁴	0,528	Santos (2020)
Adsorção	Cromo Hexavalente	Farinha da casca de banana	5,03	0,04	0,97	Fonseca (2020)
Adsorção	Benzeno	Cinza de Casca de Arroz	13,33	0,1643	0,8762	Kieling (2016)
	Tolueno		0,7868	14,233	0,2863	
	Etilbenzeno		0,8795	63,16	0,3134	
	Xileno		1,64	14,89	0,4927	

Fonte: Elaborado pela autora.

2.4.3 Adsorventes

2.4.3.1 Adsorventes convencionais utilizados em tratamentos

Há vários tipos de adsorventes utilizados no processo de adsorção, alguns são comerciais e outros vêm sendo desenvolvidos em pesquisas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos mais eficientes e baratos. Os adsorventes vendidos comercialmente normalmente são zeólitas, sílica gel, alumina, carvão ativado, dentre outros. O carvão ativado é o principal adsorvente comercial utilizado no processo de adsorção, por sua eficácia (LERMEN, 2017). O carvão ativado é obtido a partir de matérias primas ricas em carbono, sendo o adsorvente mais comum utilizado no processo de adsorção, mas o seu processo de produção tem alto custo, regeneração dificultada, além de perda de 10 a 15% durante todo o processo (SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019).

O carvão ativado é utilizado há muito tempo como adsorvente, sendo que ele consiste em materiais carbonáceos de estrutura porosa, havendo poucos heteroátomos presentes, principalmente o oxigênio. Ele é produzido a partir dos materiais de alto valor carbonáceo, como o coque de petróleo, casca de coco, madeira, entre outros. Há várias propriedades que afetam a eficiência do carvão ativado, como a densidade, o teor de cinzas e o teor de umidade. A estrutura de

poros e a natureza química proporcionam para o adsorvente uma grande área superficial, havendo modificação da sua superfície através do tratamento químico para ter melhoras em suas propriedades (SILVA, 2014). O carvão ativado possui uma área superficial de, aproximadamente 500 a 1500 m² /g de acordo com Soares (2001), além de ter porosidade bem desenvolvida, podendo adsorver moléculas nas fases gasosa e líquida.

Os sólidos podem ser classificados em três categorias, conforme seu tamanho de poros. O adsorvente terá maior ou menor eficiência, dependendo do tamanho de poros do adsorvente e do diâmetro das moléculas que serão adsorvidas (adsorvato). O Quadro 5 apresenta a classificação dos sólidos, em função de seu tamanho de poros (ALTOÉ, 2016).

Quadro 5 – Classificação dos sólidos conforme seu tamanho de poros.

Classificação	Tamanho de poros
Ultramicroporosos	Menor do que 0,7 nm
Microporosos	Entre 0,7 e 2 nm
Mesoporosos	Entre 2 e 50 nm
Macroporosos	Maior do que 50 nm

Fonte: Adaptado de Altoé (2016).

Para a produção do carvão ativado, há dois processos principais, sendo a carbonização e a ativação (química ou física). Na carbonização, há a decomposição térmica dos compostos em atmosfera inerte, sem a presença de oxigênio, resultando em um carvão poroso que pode ser usado para a adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos, com temperaturas de 400 a 500 °C. Após a carbonização, ocorre a ativação do material afim de aumentar a área superficial no carvão ativado. Essa a ativação pode ser química ou física (OSMAN *et al.*, 2019).

A ativação química ocorre com a adição de agentes químicos como ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de potássio (KOH) ou cloreto de zinco (ZnCl₂), seguida de pirólise a temperaturas de 500 °C. Já, a ativação física ocorre à altas temperaturas e na adição de gases para a retirada de interferentes do processo de adsorção, também aumentando a área superficial do carvão ativado (OSMAN *et al.*, 2019). Na ativação física, há a adição de uma pequena quantidade de gás oxigênio,

dióxido de carbono, vapor ou, misturas de todos estes reagentes, em temperaturas de aproximadamente 700 °C (RIGHETO, 2021).

As duas ativações são amplamente utilizadas, mas o consumo de produtos químicos não é tão interessante porque há alta corrosividade, geração de vapor contaminado que pode atacar o forno, além de acelerar o custo para a substituição das peças danificadas. Então, comparando as duas técnicas, a ativação física causa menos impactos e não utiliza produtos químicos, reduzindo o custo do processo, além de economia de tempo, já que não é necessário fazer as lavagens para a remoção dos traços dos ativadores químicos (RASHIDI; YUSUP, 2020).

Há muitos impactos ambientais relacionados com a produção de carvão ativado, entre eles cita-se: geração de resíduos sólidos, as emissões atmosféricas, devido as altas temperaturas envolvidas que ocasionam a liberação de diversos compostos e/ou gases tóxicos. o desmatamento devido a utilização de matéria prima resíduos de madeira, geração de efluentes, principalmente na etapa de lavagem do carvão para remoção dos resíduos dos ativadores químicos, entre outros impactos (RODRIGUES, 2016).

2.4.3.2 Adsorventes alternativos

O carvão ativado é tradicionalmente utilizado no processo de adsorção, mas devido o seu alto custo e aos problemas ambientais que estão relacionados à sua produção, estudos vêm sendo realizados para se encontrar adsorventes alternativos que tenham menor custo e impacto ambiental. No Brasil, muitos resíduos agroindustriais e subprodutos são gerados, como cascas de laranja, coco verde, caju, bagaços de cana-de-açúcar, cascas de banana, entre outros. Estes resíduos não têm uma disposição final adequada, se tornando um problema ambiental porque mesmo que uma parte seja utilizada para a compostagem, uma grande quantidade permanece sem ser usada e destinada a aterros sanitários ou lixões a céu aberto (SILVA, 2014).

Várias pesquisas vêm sendo realizadas com muitos materiais como cinza da casca de arroz, por exemplo. Neste caso, cita-se as pesquisas desenvolvidas no Grupo de Pesquisa Saneamento Ambiental da Unisinos 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). Outros trabalhos utilizaram a casca de melancia

(BHATTACHARJEE; DUTTA; SAXENA, 2020), casca de banana (STAVRINOU; AGGELOPOULOS; TSAKIROGLOU, 2018; FONSECA, 2020), dentre outros. Essas pesquisas objetivaram a obtenção de adsorventes alternativos com eficiências maiores ou semelhantes aos adsorventes comerciais. Estes diferentes materiais têm macroporos (com diâmetros maiores que 50 nm), possuindo sítios adsorptivos que são capazes de remover diversos contaminantes, como metais e hidrocarbonetos etc. (SILVA, 2014). Os adsorventes alternativos têm origem natural e como vêm de resíduos agrícolas, não tem valor comercial, sendo mais baratos em comparação aos adsorventes comerciais (BERTO *et al.*, 2015).

Para a produção dos adsorventes alternativos é feita a secagem deles, principalmente para remover a umidade em excesso através da evaporação. Este processo ajuda a manter a qualidade durante o armazenamento do adsorvente, além de que, permite que os poros do adsorvente estejam livres para ocorrer o processo de adsorção (BERTO *et al.*, 2015). Para a remoção dos contaminantes, uma das alternativas que podem ser utilizadas é a utilização da casca de banana, por ter substâncias químicas que atuam como ligantes dos contaminantes dos efluentes líquidos. O uso deste resíduo agroindustrial como adsorvente diminui o impacto ambiental de duas formas pois, reduz a quantidade de resíduos que pode se tornar um poluente pelo acúmulo e os reutiliza para a remoção de contaminantes no processo de adsorção (SILVA, 2014).

A Tabela 5 apresenta resultados de remoção de contaminantes utilizando adsorventes alternativos provenientes de resíduos agrícolas.

Tabela 5 – Resultados de remoção de contaminantes utilizando adsorventes a partir de resíduo agrícola.

Tipo de estudo	Contaminante	Adsorvente	Remoção (%)	Referência
Adsorção	Cromo Hexavalente	Farinha da casca de banana	83,47	Fonseca (2020)
Adsorção	Benzeno	Cinza da casca de arroz	95,2	Kieling (2016)
	Tolueno	Cinza da casca de arroz	99,0	
	Etilbenzeno	Cinza da casca de arroz	99,8	
	Xileno	Cinza da casca de arroz	100,0	
Equipamento de Sucção, Aeração e Filtro de Adsorção	Benzeno	Cinza da casca de arroz	96,71	Caetano (2014) e Caetano <i>et al.</i> (2016)
	Tolueno		99,86	
	Etilbenzeno		99,68	
	Xileno		99,79	
	TPH Total		99,99	
Adsorção	Benzeno	Cinza da casca de arroz	76,53	Caetano <i>et al.</i> (2018)
	Tolueno		91,54	
	Etilbenzeno		95,50	
	Xileno		98,08	
Adsorção	Selênio	Casca de banana natural	60,00	Paniagua, Costa e Coelho (2021)

Fonte: Elaborado pela autora.

2.5 CASCA DE BANANA: MATÉRIA-PRIMA PARA A OBTENÇÃO DE CB

A banana é uma fruta trazida em 1516 para a América Latina, sendo de origem asiática. A maioria das espécies de banana tiveram origem na região que hoje compreende os países Malásia, Filipinas e Indonésia. Evidências mostram o cultivo desta fruta entre 5.000 e 10.000 a.C. em Papua Nova Guiné, sendo que esta população foi considerada pioneira na plantação de bananeiras. O termo banana refere-se à fruta de polpa macia e doce, que pode ser consumida crua, mas é possível encontrar variedades de casca e polpa firme chamadas de plátanos, banana-pão ou plantains. Essas frutas podem ser consumidas assadas, cozidas ou fritas. Existem, aproximadamente, 180 variedades de bananeiras no mundo, já no

Brasil há 35 destas, sendo apenas 20 variedades produzindo frutas comestíveis. As variedades mais conhecidas são: prata, nanica, maçã, ouro, figo, d'água, são-tomé, da terra, abóbora, cacau, chocolate e manteiga. Elas podem ser utilizadas na formulação de diversos alimentos, como tortas, bolos, biscoitos, barras de frutas e cereais, iogurtes, sorvetes, bombons, dentre outros (PANIAGUA; COSTA; COELHO, 2021).

2.5.1 Produção de banana: cenário atual

A banana é cultivada em diversos países, dentre os países produtores de banana em 2017, pode-se destacar a Índia (com aproximadamente 29,7 toneladas produzidas), China (com aproximadamente 11,8 toneladas produzidas), Filipinas (aproximadamente 8,9 toneladas produzidas) e Brasil (aproximadamente 6,9 toneladas produzidas) como os maiores produtores (DOSSA; FUCHS, 2017). No Brasil, o cultivo de bananas tem grande importância econômica, sendo a segunda fruta que se destaca em relação ao consumo, valor da produção, quantidade produzida e área colhida. Foram produzidas 6.718.160 toneladas de banana no Brasil em 2020, já em 2021, foram 6.811.374 toneladas (IBGE, 2022).

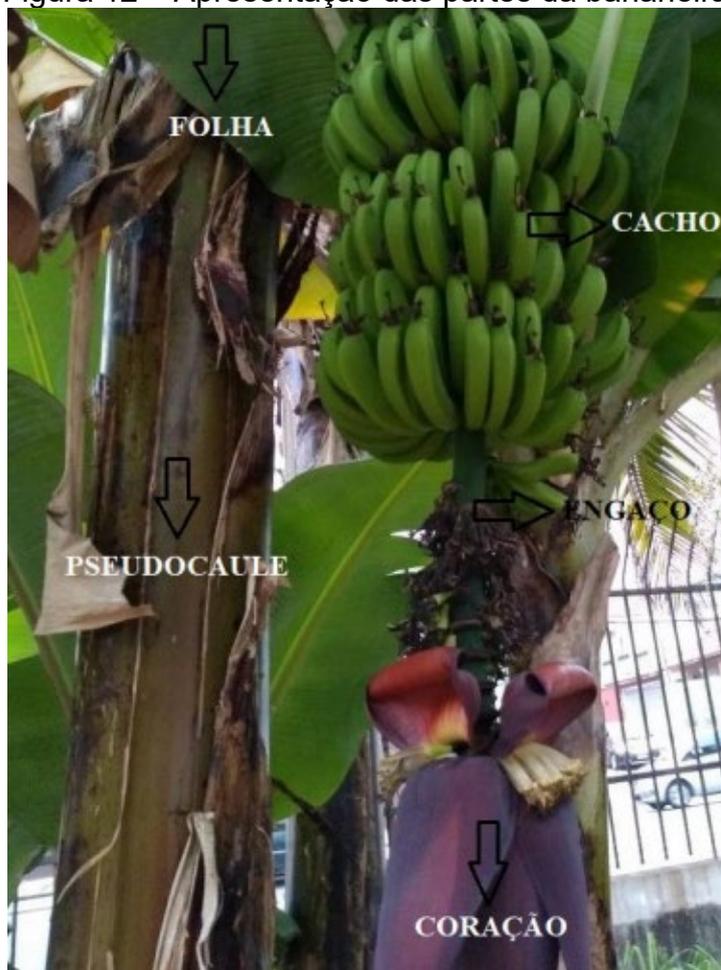
No ano de 2021, 107.722,5 toneladas de bananas foram exportadas e mais de 98% de sua produção foi destinada para mercado interno. Aproximadamente 1 milhão de toneladas de banana foram produzidas e consumidas na região sul do Brasil (Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina). Destas, considerando que a casca da banana corresponde a 40% do peso total da fruta, 400.000 toneladas de casca de banana foram produzidas. Considerando que 50% das cascas de banana produzidas sejam destinadas a produção de adsorvente e rendimento da produção de 10%, produziria-se 20.000 toneladas de adsorvente por ano.

Precota Agro Brasil (2022) apresentam que a caixa de 20 kg de banana custa aproximadamente R\$ 50,00, assim, para o ano de 2021, a produção de bananas resultou em 16,8 bilhões de reais. Como há aproximadamente 40% de perdas na produção da banana, estima-se que 6,7 bilhões de reais foram perdidos durante o processo. Por ser um valor expressivo, estudos vêm sendo desenvolvidos para a valorização dos resíduos da produção da banana, para diminuir as perdas e conseguir um maior retorno deste processo.

2.5.2 Propriedades da banana

A Figura 12 apresenta as partes gerais de uma bananeira.

Figura 12 – Apresentação das partes da bananeira.



Fonte: Righeto (2021).

De modo geral, a polpa da banana é a única parte de uma bananeira que tem uma destinação final, pois todos os resíduos que restam serão destinados para aterros, compostagens, entre outros. Fernandes *et al.*, (2013) apresentam que para cada tonelada de banana colhida, 100 kg de fruta vão para aterros e 4 toneladas de resíduos são gerados (160 kg de engajo, 480 kg de folhas, 3 toneladas de pseudocaule e 440 kg de casca). Os resíduos da banana vêm sendo estudados para a utilização na despoluição de águas, como a casca de banana vem sendo estudada para sua utilização como bioabsorvente e o engajo da bananeira que no estudo de Nandorf (2021) foi utilizado como material filtrante para o tratamento de águas da suinocultura.

A casca da banana corresponde a aproximadamente 30 a 40% do peso total da fruta. Em relação a sua composição, vários estudos apontam uma variação de 9-13% da quantidade de matéria inorgânica em base seca, já os componentes com maior concentração são: potássio (K), fósforo (P), magnésio (Mg) e cálcio (Ca). Os componentes com menor concentração nas cascas de banana são: ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu). O componente de maior abundância nas cascas é o potássio, tendo valores de 45,8 a 78,1 mg/g, seguido de fósforo, cálcio e magnésio. Traços dos elementos cloro e enxofre também são encontrados nas cascas de banana (RIGHETO, 2021).

A composição da casca de banana se modifica durante o processo de maturação, assim, Emaga *et al.* (2007) definem a maturação da casca de banana a partir de três estágios. O primeiro estágio é definido pela coloração verde da casca de banana; no segundo estágio, a casca de banana apresenta-se em sua maior parte com coloração amarelada; no terceiro estágio, a casca de banana tem coloração amarela com manchas marrons. O nível de maturação também influencia a umidade da casca de banana, variando de 60 a 90%. Neris *et al.*, (2018) avaliaram diferentes cascas de banana, havendo variação dos estágios de maturação, apresentando que a casca de banana tem uma redução de umidade de 85,82% para 63,67%, por causa da água que é transferida da casca para a polpa, para haver a quebra do amido, transformando-o em açúcar.

De um modo geral, a biomassa é composta por três elementos químicos, sendo eles o carbono (C), o hidrogênio (H) e o oxigênio (O). As biomassas lignocelulósicas são compostas principalmente de lignina, celulose e hemicelulose. A celulose é o composto mais comum encontrado na terra, sendo um polissacarídeo estável. Ela tem uma estrutura cristalina de muitas unidades, sendo arranjadas a partir de moléculas de glucose. A hemicelulose está relacionada à celulose, mas, menos estável, por possuir uma estrutura amorfa com pouca resistência. A lignina apresenta-se como um biopolímero resistente à degradação térmica e mais complexa que os polissacarídeos. Ela é composta de polifenóis formados por unidades de fenilpropano organizadas de forma aleatória. Essa estrutura pode ser denominada de agente ligante das fibras de celulose, conectando-as umas às outras (RIGHETO, 2021).

Conforme Branca e Di Blasi (2015), a quantidade de fibras dietéticas estimada nas cascas de banana está em torno de 40-50%, além de celulose

(aproximadamente 7,5%), hemicelulose (entre 6-8%) e lignina (entre 7-12%). Conforme o nível de maturação, ocorre o aumento do conteúdo total de açúcar (glucose variando de 1-14%; sucrose de 0,5-1,5% e frutose de 1-18%), pois há a redução do amido que é transformado em açúcar. Há um aumento de quantidade de vitaminas e gorduras com o nível de maturação (vitaminas variando de 6-10%; gorduras de 4-11%) (BRANCA; DI BLASI, 2015).

2.5.3 Potencial das cascas de banana como adsorvente

Lapo *et al.* (2020) realizaram estudos da utilização de resíduos de bananeira como materiais adsorventes, visando a recuperação de elementos de terras raras. Os resíduos apresentaram grande potencial para a utilização como adsorventes alternativos. Ashraf *et al.* (2017) realizaram estudos de ensaios de adsorção utilizando cascas de banana modificadas quimicamente para a remoção de cromo hexavalente, apresentando resultados de remoção de 96% deste contaminante. Temesgen, Gabbiye e Sahu (2018) em seus estudos utilizaram cascas de banana ativadas quimicamente para a remoção de corante vermelho reativo, apresentando remoções de 70,25% dos contaminantes. Através destes exemplos, observa-se que a casca de banana tem potencial para sua utilização como biossorvente alternativo, o que será testado na presente dissertação.

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A Regressão Linear é uma ferramenta muito aplicada para o ajuste de dados em modelos cinéticos ou isotérmicos, já que o processo de adsorção é caracterizado e a consistência dos modelos é verificada. Muitos estudos apresentam que a transformação dos modelos de cinética e isoterma para suas formas linearizadas podem implicar em erros estruturais que resultam em distribuição de erros, como a violação das suposições de variância, entre outros. Por este motivo, a Regressão Não Linear apresenta-se como uma forma possível para a determinação de parâmetros utilizando a forma original das equações dos modelos cinéticos e isotérmicos. Assim, com a Regressão Não Linear, há uma diminuição da distribuição de erros entre os dados experimentais e os modelos de cinética e isotermas (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Há várias funções de erros que são utilizadas para a minimização da distribuição de erros, como o coeficiente de determinação (R^2), a Equação 12, que é a função de erro mais utilizada, a soma de erros ao quadrado (ERRSQ), a Equação 13 chi-quadrado (χ^2), a Equação 14 raiz do erro médio quadrático (REMQ), a Equação 15, entre outros. A determinação dos parâmetros de isotermas e cinética por regressão não linear pode ser realizada usando diversos programas. O Microsoft Excel tem, em sua biblioteca, uma ferramenta denominada Solver em que é possível analisar os dados por Regressão Não Linear (NASCIMENTO *et al.*, 2014; AYAWEI; EBELEGI; WANSKASI, 2017).

$$r^2 = \frac{\sum(qe_{\text{experimental}} - qe_{\text{calc med}})^2}{\sum(qe_{\text{experimental}} - qe_{\text{calc med}})^2 + \sum(qe_{\text{experimental}} - qe_{\text{calculado}})^2} \quad (12)$$

$$\text{ERRSQ} = \sum (qe_{\text{calculado}} - qe_{\text{experimental}})^2 \quad (13)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(qe_{\text{calculado}} - qe_{\text{experimental}})^2}{qe_{\text{experimental}}} \quad (14)$$

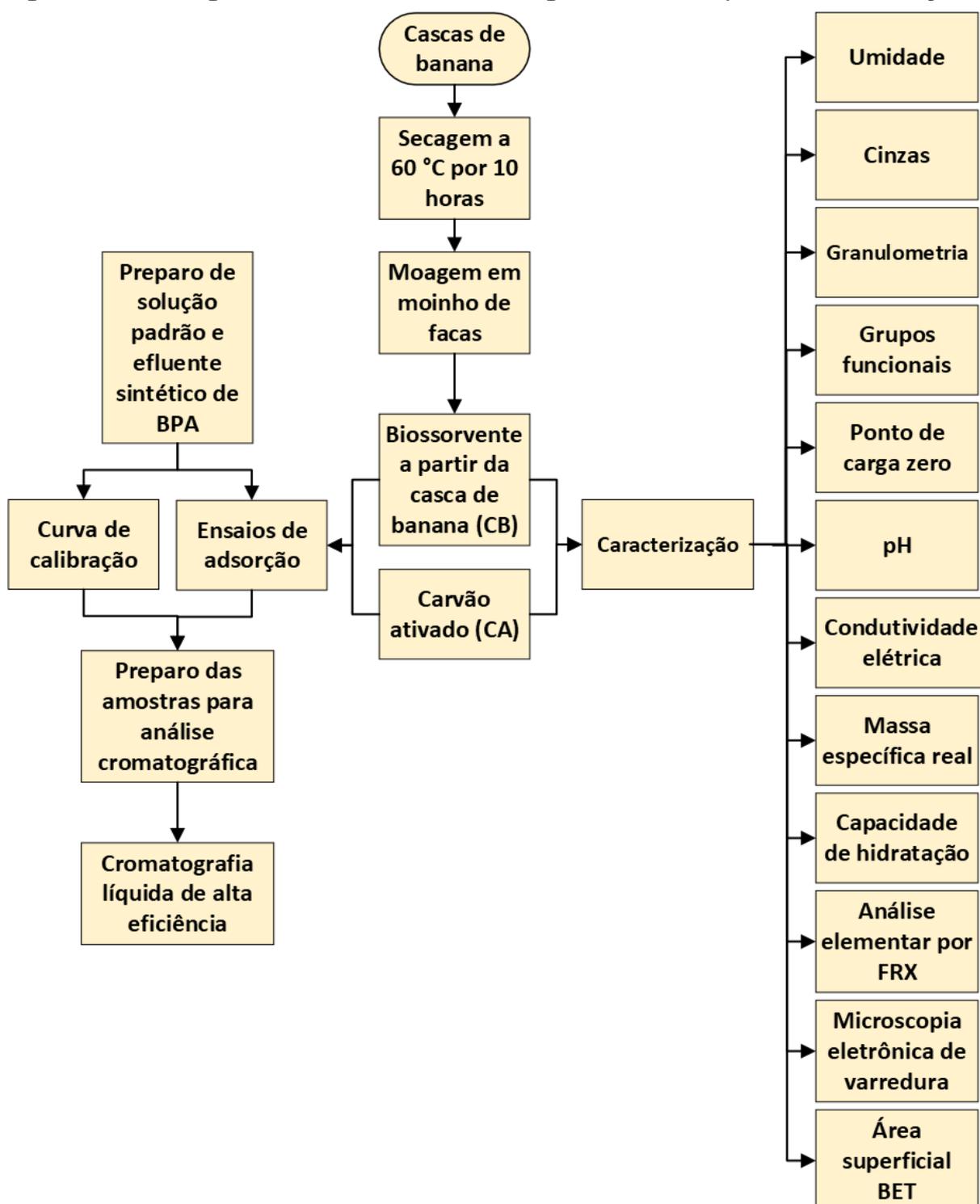
$$\text{REMQ} = \frac{1}{n_i} \left[\sum (qe_{\text{calculado}} - qe_{\text{experimental}})^2 \right]^{0,5} \quad (15)$$

Onde: n_i é o número de observações; $qe_{\text{experimental}}$ é a quantidade de adsorvato que é adsorvido experimentalmente, no equilíbrio (mg/g); $qe_{\text{calc med}}$ é a quantidade média de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente obtida pelo modelo (mg/g); $qe_{\text{calculado}}$ é a quantidade de adsorvato que é adsorvido obtida pelo modelo, no equilíbrio (mg/g).

3 METODOLOGIA

Este presente capítulo apresenta os métodos utilizados no presente trabalho. Um fluxograma resumido da metodologia pode ser visualizado na Figura 13 a seguir.

Figura 13 – Fluxograma resumido da metodologia utilizada na presente dissertação.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1 OBTENÇÃO DA CASCA DE BANANA

As cascas de banana foram obtidas a partir de uma coleta de resíduos junto à comunidade São Martin do município de São Sebastião do Caí (RS). Também houve contribuição de alunos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS (grupo de pesquisa Saneamento Ambiental). Totalizando, obteve-se 35,71 kg de cascas de banana. As cascas foram armazenadas em sacos plásticos à temperatura aproximada de 0°C para a preservação das mesmas, até a realização do preparo do bioissorvente.

3.2 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE A PARTIR DA CASCA DE BANANA (CB)

Para o preparo do bioissorvente, as cascas de banana foram lavadas em água corrente para a retirada de sujidades e adicionadas em bandejas. As bandejas foram colocadas em estufa da marca Capic e modelo THP 96 Tecnologic (localizada no laboratório de Tecnologia de Cereais da UNISINOS) a 60 °C por 10 horas. O material seco foi moído em moinho de facas localizado no laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS, tendo como malha de abertura de 10 mm para a passagem dos sólidos moídos. A quantidade de bioissorvente obtida foi de 5,27 kg, havendo um rendimento de aproximadamente 14,76 % para a produção do CB. O método para a realização da preparação do bioissorvente a partir da casca de banana foi baseado no estudo de Martins *et al.*, (2015) e Fonseca (2020).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

O carvão ativado vegetal oriundo da casca de côco granular 8x30 mesh utilizado no presente trabalho, denominado no presente trabalho de CA, foi adquirido da empresa Incomil – Ind. e Com. de Minérios LTDA.

Os adsorventes CB e CA foram caracterizados quanto ao teor de umidade, teor de cinzas, análise granulométrica, grupos funcionais, ponto de carga zero, pH, condutividade elétrica, massa específica real, capacidade de hidratação, análise elementar por Fluorescência de Raio X (FRX), MEV e Área superficial BET. Detalhes da metodologia aplicada para cada parâmetro é dada nos próximos itens.

3.3.1 Teor de Umidade

O método para a determinação do teor de umidade em base úmida dos adsorventes CB e CA foi baseado na metodologia 012/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008). Primeiramente, foi pesado 2 gramas de adsorvente em cadinhos de porcelana previamente tarados, utilizando balança analítica de marca Weblabor e modelo M214Ai. Após, os cadinhos foram colocados em estufa por 3 horas a 105 °C. O cadinho foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado. O aquecimento e resfriamento foram repetidos até se obter massa constante.

A Equação 16 foi utilizada para o cálculo de porcentagem de umidade em base úmida a 105 °C (m/m).

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{N}{M_t} \times 100 \quad (16)$$

Onde: N é a perda de massa (g); e M_t é a massa total da amostra (g).

3.3.2 Teor de Cinzas

O método para determinação do teor de cinzas dos adsorventes CB e CA foi baseado na metodologia 018/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008). Primeiramente, um cadinho foi aquecido em forno mufla a 550 °C por 1 hora. Após, o mesmo foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado em balança analítica de marca Weblabor e modelo M214Ai. Depois de determinar a tara do cadinho, foi pesado 5 gramas de adsorvente, aquecendo a amostra em forno mufla a 550 °C por 2 horas. O cadinho foi resfriado até temperatura ambiente e novamente pesado. Este procedimento foi repetido até obter peso constante.

A Equação 17 é utilizada para o cálculo da porcentagem de cinzas da amostra (m/m).

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{M_c}{M_t} \times 100 \quad (17)$$

Onde: M_c é a massa de cinzas (g); e M_t é a massa total da amostra (g).

3.3.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica para os adsorventes CB e CA, foi realizada do laboratório de Tecnologia de Cereais da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), baseando-se na metodologia utilizada do próprio laboratório. Utilizou-se um agitador de peneiras da marca com 6 peneiras de diâmetros de abertura da malha de: 0,15; 0,25; 0,297; 0,59; 1,19 e 2,38 mm, com tempo de agitação de 10 minutos e 100 g de adsorvente.

A Equação 18 é utilizada para o cálculo da fração mássica retida em cada peneira (X_i) e a Equação 19 para o diâmetro médio (D_{pi}).

$$X_i = \frac{M_i}{M_t} \quad (18)$$

$$D_{pi} = \frac{D_{abertura\ 1} + D_{abertura\ 2}}{2} \quad (19)$$

Onde: M_i é a massa de partículas retidas na peneira i ; M_t é a massa total da amostra; $D_{abertura\ 1}$ é o diâmetro da peneira por onde as partículas passaram; $D_{abertura\ 2}$ é o diâmetro onde as partículas ficaram retidas.

A Equação 20 é utilizada para o cálculo do Diâmetro médio de Sauter (D_s).

$$D_s = \sum \frac{X_i}{D_{pi}} \quad (20)$$

3.3.4 Grupos funcionais

Os grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente foram identificados através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR. O ensaio foi realizado no Laboratório de Toxicologia e Biologia Molecular da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). Foi realizada uma moagem prévia das amostras em gral de ágata. Após, as amostras foram colocadas sobre a superfície do cristal ATR, obtendo um espectro através de registros de varreduras de 650 a 4000 cm^{-1} .

3.3.5 Ponto de Carga Zero

O PCZ ou ponto de carga zero é um parâmetro importante por permitir a previsão da carga na superfície do adsorvente em relação ao potencial hidrogeniônico (pH). Ele indica o valor de pH em que um sólido apresentará carga zero na superfície. A determinação do ponto de carga zero para os adsorventes CB e CA foi realizada no laboratório de Análises Ambientais da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), utilizando a metodologia aplicada do local. O método consiste em adicionar 3 g de adsorvente e 50 mL de água deionizada em erlenmeyers de 250 mL, havendo variação de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) feita com as soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), a 0,1 mol/L, em triplicata. Após, os erlenmeyers foram colocados em repouso por 24 horas. Por fim, foram medidos os valores de pH de cada erlenmeyer utilizando um pHmetro de marca Digimed e modelo DM-20.

3.3.6 pH e Condutividade Elétrica

Para a medição de pH e condutividade elétrica foi utilizado o método de Ahmedna (1998), utilizando o laboratório de Análises Ambientais da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Para a medição do pH, foi preparada uma solução de 1% de CB e de CA, sendo aquecida até 90 °C com agitação por 20 minutos. A solução foi resfriada à temperatura ambiente e o pH foi medido com o auxílio de um pHmetro de marca Digimed e modelo DM-20.

Para a medição de condutividade elétrica, foi preparada uma solução de 1% de cada biossorvente. Após, a solução foi agitada por 20 minutos e mediu-se a condutividade elétrica com o auxílio de um condutímetro da marca Digimed modelo DM 31.

3.3.7 Massa Específica Real

A massa específica real do biossorvente foi realizada em um equipamento picnômetro à hélio, descobrindo o real volume que as partículas ocupam. Estes

ensaios foram realizados no laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais, da UNISINOS, utilizando método adaptado do local.

3.3.8 Capacidade de Hidratação

Foi pesado uma amostra de 0,5 g de biossorvente e a mesma foi colocada em proveta de 10 mL. O volume da proveta foi completado com água deionizada. A suspensão foi mantida em repouso e o volume de expansão do biossorvente em água foi medido após 5, 120, 240, 500, 1000, 1440 e 2000 minutos.

3.3.9 Análise Elementar por FRX

A análise de FRX é normalmente utilizada para determinar a composição química dos materiais. Através de um espectro de Fluorescência de Raios-X é possível detectar os átomos que fazem parte das moléculas, podendo ser determinados tanto qualitativamente como quantitativamente (KIELING, 2016). A análise foi realizada em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva no laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS.

3.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Instituto Tecnológico Oceaneon da UNISINOS. Os adsorventes foram previamente moídos em gral de ágata e secos. Após, os adsorventes foram metalizados, ou seja, aderidos a um suporte metálico, com fita de carbono e recoberto com um filme de ouro (devido a suas características isolantes). As amostras preparadas foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeon. As ampliações aplicadas para o ensaio do CB foram de 200, 290, 400 e 1000 vezes. Já para o CA, as ampliações foram de 250, 400, 600 e 2000 vezes.

3.3.11 Área superficial BET

A análise de área superficial BET e tamanho de poros foi realizada para os adsorventes CB e CA no laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS, seguindo procedimento do laboratório.

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.4.1 Preparações para os ensaios de adsorção

Foram realizadas várias preparações para os ensaios de adsorção, como o preparo das soluções a serem utilizadas nos ensaios, curva de calibração, condições cromatográficas, e, por fim, o preparo de amostras para análise cromatográfica.

3.4.1.1 Preparo das Soluções

Para a realização dos ensaios de adsorção, foi preparado um efluente sintético com concentração de bisfenol-A conhecida, de forma que, não houvesse outros compostos nos ensaios que interferissem na eficiência dos adsorventes. Assim, foi preparada uma solução padrão de BPA, utilizada para o preparo da curva de calibração e dos efluentes sintéticos do presente estudo.

A solução padrão foi preparada utilizando 0,2500 g de bisfenol-A de pureza grau analítico pesado em balança analítica de precisão da marca Weblabor e modelo M214Ai, sendo adicionada em balão volumétrico com capacidade de 250 mL e levado a marca com água ultrapura obtida pelo Sistema tipo Ultrapure Water (Milisul). A solução permaneceu refrigerada até a realização dos ensaios.

3.4.1.2 Curva de calibração

Foram realizadas duas curvas de calibração para os diferentes equipamentos utilizados na quantificação do Bisfenol-A. No ensaio de adsorção 1, foi utilizado um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) (Agilent 1260), associado a um detector de espectro de massas (MS) single quadruplo (Agilent 6120). Para este equipamento foi realizada a curva de calibração diluindo-se a solução padrão nas

concentrações de 10, 30, 50, 100, 300, 2000 e 5000 ng/L utilizando água ultrapura (Milli-Q). A leitura desta curva de calibração foi realizada no laboratório de Microbiologia Molecular, da UNISINOS, seguindo as condições cromatográficas descritas no item 3.4.3 do presente trabalho.

3.4.1.3 Condições cromatográficas

Para a leitura das concentrações do analitos de estudo no ensaio de adsorção 1 utilizou-se o CLAE (Agilent 1260), associado a um detector de espectro de massas (MS) single quadruplo (Agilent 6120), com ionização por eletrospray (ESI) (Agilent Technologies), operando nos modos positivo e negativo, localizado no laboratório de Microbiologia Molecular da UNISINOS. Para a leitura das concentrações do analito de estudo nos ensaios de adsorção 2 e 3 utilizou-se o CLAE (Nexera X2), associado a um detector de espectro de massas (MS) (Bruker), localizado no Instituto Tecnológico Nutrifer da UNISINOS.

Para os dois equipamentos utilizaram-se as mesmas condições cromatográficas, baseando-se no método validado por Schmitt (2021). A coluna, fase estacionária, foi utilizada no modo fase reversa (Zorbax XDB-C18 (150 mm X 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 µm). A fase móvel utilizada foi composta por água e metanol, com adição de 0,01% v/v de hidróxido de amônio para melhorar a ionização. A eluição do gradiente começou com 30% de metanol, atingindo 70% em 3 minutos, aumentou para 90% em 2 minutos e essa composição foi mantida por 7 minutos. As condições iniciais foram restabelecidas em 5 minutos, resultando em 17 minutos de análise cromatográfica. A vazão de fluxo utilizada foi de 0,3 mL/min⁻¹, a temperatura da coluna foi de 30 °C e o volume de injeção de 10,0 µL.

Para a Espectrometria de Massas foram adotados os seguintes parâmetros: temperatura do gás de arraste de 335 °C, taxa de fluxo de gás de arraste de 10 L/min, pressão do gás de nebulização a 40 psi e tensão capilar de 4500 V (positivo e negativo). O nitrogênio foi usado como gás de arraste. A identificação dos analitos ocorreu no modo SCAN (varredura) (50-500 m/z). Para tornar o método mais seletivo, os íons que caracterizam as substâncias, são monitorados individualmente, por meio do modo SIM (Single Ion Monitoring) e, conseqüentemente, os tempos de retenção são definidos.

3.4.1.4 Preparo das amostras para análise cromatográfica

As amostras obtidas dos ensaios de adsorção foram preparadas antes da realização da análise cromatográfica, realizando a extração em fase sólida das mesmas para a concentração do analito de interesse. Para tanto, utilizou-se o método validado de Schmitt (2021).

Para a extração foi utilizado uma bomba de vácuo Te-58 (Tecnal), por meio de fixação de cartuchos em sistema extrator manifold (a vácuo) com 12 portas (Macherey-Nagel). Em todas as extrações utilizou-se o cartucho C18 de fase reversa (Silicycle).

Antes de iniciar a extração, realizou-se a preparação da amostra. Através do valor de pKa do bisfenol-A que mostra a necessidade de um meio ácido, o pH das amostras aquosas foi ajustado para 3, tendo como finalidade protonar os grupos carboxílicos e hidroxilas dos analitos e, assim, aprimorar a afinidade com o cartucho de extração. Para isso, foi necessário um volume de 1 L de amostra obtida no ensaio de adsorção e ajuste do pH para pH 3 utilizando ácido acético P.A. grau HPLC (Merck). A verificação do pH foi realizada utilizando tiras indicadoras de pH da marca Macherey-Nagel.

Na primeira etapa, ocorreu a ativação do cartucho, onde foi adicionado ao cartucho:

- 7 mL de acetonitrila P.A. grau HPLC (Merck);
- 5 mL de metanol P.A. grau HPLC (Merck);
- 5 mL de água ultrapura tipo 1 (Mili-Q) pH 3.

Na segunda etapa, ocorreu a percolação da amostra, onde filtrou-se a amostra no cartucho com uma vazão de 5 a 10 mL/min.

Na terceira etapa, denominada Clean up, procedeu-se com 5 minutos de vácuo no sistema. Após, adicionou-se 5 mL de água ultrapura tipo 1 (Mili-Q), pH 3 e 5 minutos de vácuo no sistema.

Na etapa quatro, houve a eluição da amostra, onde conectou-se um tubo de ensaio para coleta da amostra no sistema de extração e adicionou-se 8 mL de acetonitrila P.A. grau HPLC (Merck) ao cartucho.

Na quinta etapa, houve a secagem da amostra, adicionando o tubo de ensaio a um banho seco sob vácuo, para a evaporação do solvente e concentração da amostra.

Por fim, na sexta etapa ocorreu a ressuspensão, onde adicionou-se 1 mL de metanol P.A. grau HPLC (Merck) ao tubo de ensaio, fechou-se com a tampa e o mesmo foi agitado em Vortex Marconi (MA-162) por 30 segundos. O volume obtido foi adicionado a um vial de 2 mL com tampa e identificado para a realização da análise cromatográfica.

3.4.2 Modelo de Peleg

Como a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (C_e) não foi atingida experimentalmente, utilizou-se o Modelo de Peleg adaptado para prever este valor. O Modelo de Peleg é um modelo matemático empírico que é muito utilizado para prever a concentração de solutos a partir da cinética de processos, como a desidratação osmótica, e para o cálculo de umidade de equilíbrio de materiais biológicos. Este é utilizado em vários trabalhos prevendo os dados de absorção de diversos tipos de alimentos, principalmente grãos, conseguindo representar satisfatoriamente os dados experimentais com o coeficiente de correlação equivalente (COUTINHO *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2018). Assim, foram adaptados os parâmetros do modelo para prever a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida. A Equação 21 apresenta o modelo linearizado e adaptado de Peleg e a Equação 22 apresenta a determinação da estimativa de C_e (PELEG, 1988).

$$\frac{-t}{C_t - C_0} = k_0 + k \times t \quad (21)$$

$$C_e = C_0 - \frac{1}{k} \quad (22)$$

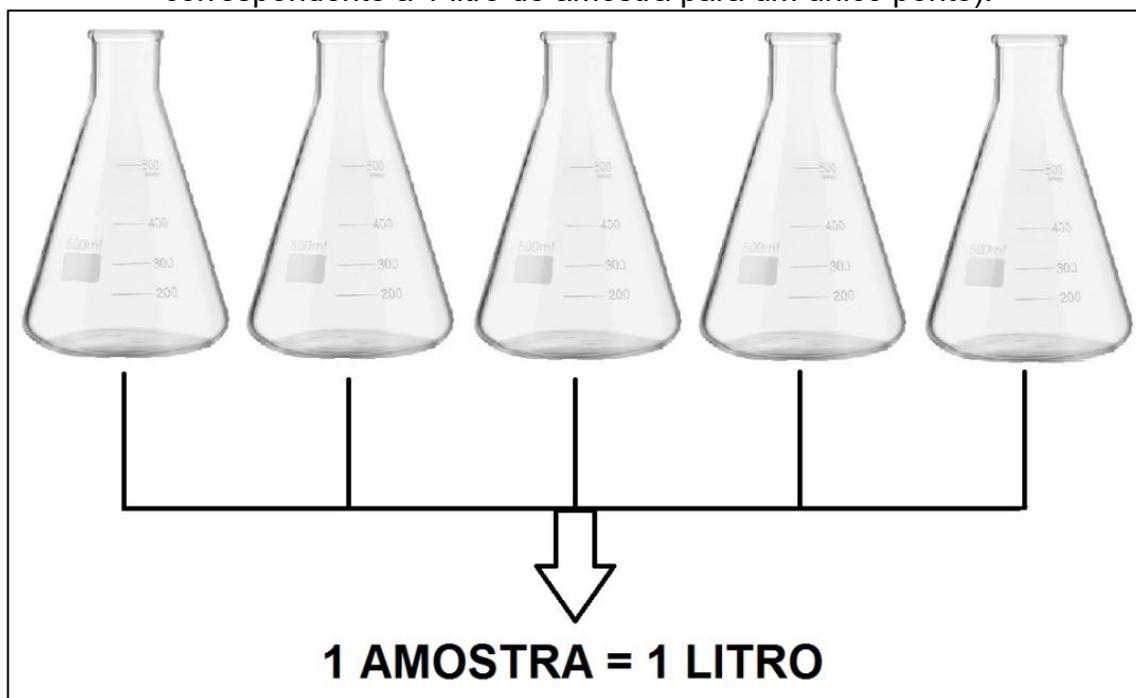
Onde: t é o tempo (s); C_0 é a concentração inicial de bisfenol-A (mg/L); C_e é a concentração de bisfenol-A no equilíbrio (mg/L); C_t é a concentração de bisfenol-A no tempo t (mg/L); k_0 e k são constantes do modelo.

3.4.3 Ensaios

Os ensaios foram realizados em batelada utilizando erlenmeyers de 250 mL, preenchendo-os com seu volume máximo de efluente sintético de BPA e misturado com quantidade conhecida de adsorvente (CB e CA). Os erlenmeyers foram tampados com papel alumínio para evitar perdas do líquido durante o processo. Após o preparo dos erlenmeyers, eles foram colocados em mesa agitadora da marca Tecnal e modelo TE-140 com agitação de 150 rpm e tempo estipulado para cada ensaio. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para analisar o componente de interesse foi necessário realizar a técnica de Extração em Fase Sólida - SPE tendo como volume de amostra 1L para cada extração. Assim, para obter o volume necessário, utilizou-se como cada ponto de análise a junção ou unificação da amostra contidas em 5 erlenmeyers, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema apresentado para cada ponto de análise (5 erlenmeyers é correspondente a 1 litro de amostra para um único ponto).



Fonte: Elaborado pela autora.

Como preparo das amostras para a extração, primeiramente estas foram filtradas a vácuo utilizando papel filtro de membranas de fibra de vidro de 0,47 mm

de diâmetro e adicionadas em balão volumétrico de 1 L. O processo usando a SPE foi realizado conforme método desenvolvido por Schmitt (2021).

Após a extração, a leitura das concentrações residuais foi obtida com o uso de CLAE. Por fim, para a obtenção dos resultados, a quantidade de bisfenol-A adsorvida (q) em mg/g foi determinada através da Equação 23.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (23)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial de bisfenol-A (ng/L); C_e é a concentração de bisfenol-A no equilíbrio (ng/L); V é o volume da solução (L) e m é a quantidade de adsorvente utilizado (g).

A eficiência da remoção do bisfenol-A em solução (R) foi calculada a partir da Equação 24, utilizando a concentração inicial do adsorvato na solução (C_0) e a concentração de adsorvato na solução no equilíbrio (C_e). (SILVA, 2014).

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (24)$$

3.4.3.1 Influência da quantidade de adsorvente

Foram realizadas variações da influência da quantidade de adsorvente CB no ensaio de adsorção, para se obter a maior remoção de Bisfenol-A. Os testes de ensaio de adsorção foram realizados conforme descrito no item 3.4.4, tendo como variáveis:

- Concentração inicial de efluente de BPA: 50 ng/L;
- Tempo de contato: 15, 30, 45 e 60 minutos;
- Quantidade de adsorvente CB: 0,5 g/L, 5 g/L e 10 g/L.

3.4.3.2 Influência do tempo de contato

Os ensaios de adsorção avaliando a influência do tempo de contato foram realizados em triplicata e, estão descritos no item 3.4.4. As variáveis para o estudo de influência do tempo de contato foram:

- Concentração inicial de efluente sintético de BPA: 500 ng/L;

- Tempo de contato: 15, 30, 45 e 60 minutos;
- Quantidade de adsorvente (CB e CA): 0,5 ng/L.

3.4.3.2.1 *Tempo de contato ótimo*

Através do estudo realizado para a influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, foi possível obter o tempo de contato ótimo para os melhores resultados de remoção do contaminante. Esta etapa foi realizada para descobrir também qual seria o tempo de contato utilizado para os próximos ensaios, que avaliariam a influência da concentração inicial do efluente sintético de BPA.

Para obter o tempo de contato ótimo para o ensaio de adsorção em questão, consideraram-se os dados obtidos para o biossorvente CB, pois este é o biossorvente de interesse deste presente trabalho.

3.4.3.2.2 *Cinética de adsorção*

Após a obtenção dos resultados, os dados foram ajustados a modelos de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem para realizar a caracterização da Cinética de Adsorção dos adsorventes, CB e CA, em relação ao adsorvato (BPA).

3.4.3.3 *Influência da concentração inicial de efluente sintético de BPA*

Foram realizados ensaios da influência da concentração inicial de efluente sintético de BPA nos ensaios de adsorção. Os ensaios de adsorção foram feitos de acordo com o descrito no item 3.4.4. As variáveis para o estudo de influência da concentração inicial do efluente foram:

- Concentração inicial de efluente sintético de BPA: 100, 300, 500, 800 e 1000 ng/L;
- Tempo de contato: foi utilizado o tempo ótimo obtido nos ensaios de influência do tempo de contato, ou seja, 30 minutos;
- Quantidade de adsorvente (CB e CA): 0,5 ng/L.

3.4.3.3.1 Concentração inicial de Bisfenol-A ótima

Utilizando os dados obtidos para o estudo da influência da concentração inicial de efluente sintético de BPA, foi possível determinar a concentração inicial ótima de bisfenol-A. Para obter este parâmetro utilizou-se os testes de ANOVA e Tukey.

3.4.3.3.2 Isotermas de adsorção

Após a obtenção dos resultados, os dados foram ajustados aos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para realizar a caracterização dos ensaios de adsorção.

3.5 ANÁLISE DOS DADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

O desempenho do ajuste dos modelos de cinética e isoterma foi avaliado através do 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). Para a discriminação entre os modelos cinéticos e isotérmicos testados, devem ser considerados critérios estatísticos e físicos. Os critérios estatísticos incluem R^2 , ERRSQ, χ^2 e REMQ. Em geral, baixos valores de R^2 e altos valores de ERRSQ, χ^2 e REMQ determinam que o modelo não é capaz de explicar a variação dos dados experimentais. Quanto aos critérios físicos, para a seleção de um modelo, inclui-se que os parâmetros estimados a uma dada temperatura não devem ser negativos (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Em relação aos demais resultados, foi realizado o teste de ANOVA, para verificar a significância e variabilidade dos resultados, testando a diferença entre as médias obtidas. Para as variáveis tempo e concentração inicial de adsorvato, nos ensaios de adsorção, será realizado o teste de Tukey para a avaliação e comparação da significância entre cada um dos dados obtidos. Foi avaliado também a eficiência de remoção do bisfenol-A através de uma comparação entre os valores obtidos para o adsorvente a partir da casca de banana e o carvão ativado. As hipóteses foram testadas com nível de confiança de 95%, podendo ter uma probabilidade de erro de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos no presente trabalho relacionados à caracterização dos adsorventes, além dos ensaios de adsorção serão apresentados e discutidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A Tabela 6 apresenta a caracterização do carvão ativado comercial (CA) de acordo com a empresa de que ele foi adquirido.

Tabela 6 – Caracterização do carvão ativado comercial (CA) de acordo com a empresa de que ele foi adquirido.

Número de dureza	Mínimo 90%
Número de iodo	Mínimo 900 mg/g
Área de superfície	Mínimo 1000 g/m ²
Número de abrasão	Mínimo 85%
Peso específico real	1000 kg/m ³
Peso específico aparente	500 a 600 kg/m ³
Teor de cinzas	Máximo 10%
Teor de umidade	Máximo 10%
pH	Entre 9 e 10

Fonte: Adaptado do Certificado de análise enviado pela empresa Incomil – Ind. e Com. de Minérios LTDA.

4.1.1 Teor de Umidade

A Tabela 7 apresenta os resultados de Teor de Umidade para os adsorventes comparados neste trabalho.

Tabela 7 – Resultados de Teor de Umidade para os adsorventes CB e CA usando a metodologia 012/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Teor de umidade em base úmida	Adsorvente	
	CB	CA
1° replicata (%)	12,25	7,75
2° replicata (%)	12,21	8,04
3° replicata (%)	11,95	8,16
Média (%)	12,13	7,98
Desvio Padrão (%)	0,00	0,00
Teor de umidade (%)	12,13 ± 0,00 ^a	7,98 ± 0,00 ^b

Legenda: ^a Letras diferentes em uma mesma linha indicam que há diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

Fonte: Elaborado pela autora.

O teor de umidade para os adsorventes deve ser baixo para que não haja competição entre as moléculas de água presentes no adsorvente e as moléculas do contaminante que se quer remover. O valor de teor de umidade para o CA está abaixo de 10%, conforme observa-se na Tabela 7, estando de acordo com o valor apresentado no certificado de análise da empresa responsável. Segundo os padrões definidos pela RDC n° 263, para uma farinha (seca e moída) se manter estável, deve haver baixos valores de umidade, sendo menor de 15% (b.u.) (RDC, 2020). Os valores obtidos de umidade para os dois adsorventes estiveram abaixo de 15%, apresentando-se estáveis e sendo diferentes significativamente. O valor de umidade em base úmida para o bioadsorvente da casca de banana para o trabalho de Fonseca (2020) foi de $13,30 \pm 0,44\%$, próximo ao encontrado para o CB do presente trabalho, conforme se pode observar na Tabela 7.

Lucena (2018) mencionou que é desejado encontrar valores baixos de umidade para o carvão ativado, pois o excesso de umidade pode comprometer a capacidade de adsorção do adsorvente, devido ao preenchimento dos sítios ativos dos adsorventes com as moléculas de água. Conforme a norma NBR 11834:1991, há uma especificação de teor de umidade em base úmida máxima para carvões ativados de 8%. Em comparação entre CA e CB, CB teve um valor de teor de umidade mais alto, tendo mais quantidade de água agregada em seus poros.

4.1.2 Teor de Cinzas

A Tabela 8 apresenta os resultados de teor de cinzas para os adsorventes.

Tabela 8 – Resultados de Teor de Cinzas para os adsorventes CB e CA usando a metodologia 018/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Teor de Cinzas	Adsorvente	
	CB	CA
1° replicata (%)	9,75	18,02
2° replicata (%)	9,71	17,93
3° replicata (%)	9,78	17,97
Média (%)	9,75	17,97
Desvio Padrão (%)	0,03	0,04
Teor de cinzas (%)	9,75 ± 0,03 ^b	17,97 ± 0,04 ^a

Legenda: ^a Letras diferentes em uma mesma linha indicam que há diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

Fonte: Elaborado pela autora.

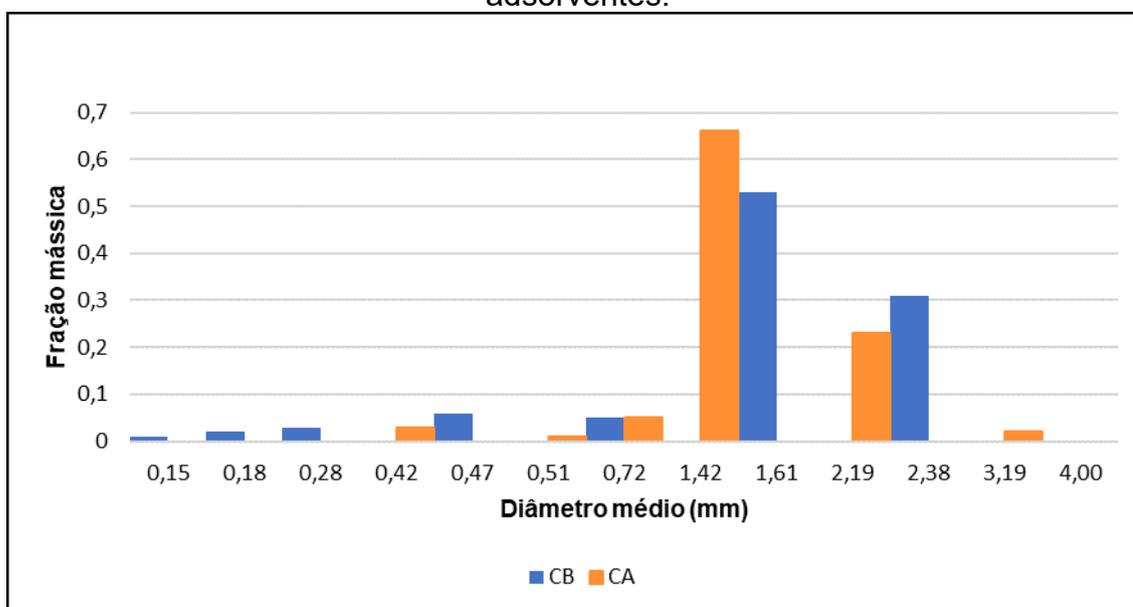
O teor de cinzas é descrito como o resíduo que resultou do processo de combustão, tendo como principais matérias primas os compostos inorgânicos como alumínio, ferro, sílica, potássio, cálcio e magnésio. A presença de outros compostos no adsorvente, não é desejável pelo fato de que eles podem interferir na adsorção ou catalisar reações indesejáveis (NG *et al.*, 2002). O valor de teor de cinzas encontrado para o CA é superior ao CB, conforme se pode observar na Tabela 8, uma vez que, os processos de produção dos dois adsorventes são diferentes. O adsorvente CA passa por processos de temperatura altos, o que produz maiores resíduos de compostos inorgânicos, além de que, se não for realizado lavagens eficientes, uma maior quantidade de resíduos inorgânicos permanece na superfície do material. Enquanto o CB não atinge temperaturas tão altas em sua produção e nem são necessárias etapas de lavagem para a retirada de compostos inorgânicos de sua superfície. O valor de teor de cinzas para o CA no presente trabalho é maior do que o descrito no certificado de análise da empresa responsável, que seria de no máximo 10%. Isso pode ter ocorrido, pois o carvão ativado comercial está há um tempo sem utilização, podendo ser modificado através das condições ambientes em que o mesmo foi submetido.

O biossorvente da casca de banana obtido no trabalho de Fonseca (2020) teve como valor de teor de cinzas em base úmida, $21,93 \pm 0,24\%$. Os valores também variaram para os diferentes biossorventes, sendo que, conforme a literatura, pode-se encontrar valores de teores de cinzas em base úmida de $17,78 \pm 0,23\%$ para o estudo de Neris *et al.*, (2018), utilizando a farinha da casca de banana verde e, $10,84 \pm 0,12\%$ para o estudo de Lion e Yanaze (2018) utilizando a farinha da casca de banana madura. O valor encontrado para o estudo de Lion e Yanaze (2018) aproxima-se mais do encontrado para o presente trabalho. Conforme Mangueira (2014), é um fator positivo encontrar valores baixos de teor de cinzas, pois quanto maior é a quantidade de matéria mineral presente, maior é a chance de adsorção de moléculas de água, pois a matéria mineral é hidrofílica.

4.1.3 Análise Granulométrica

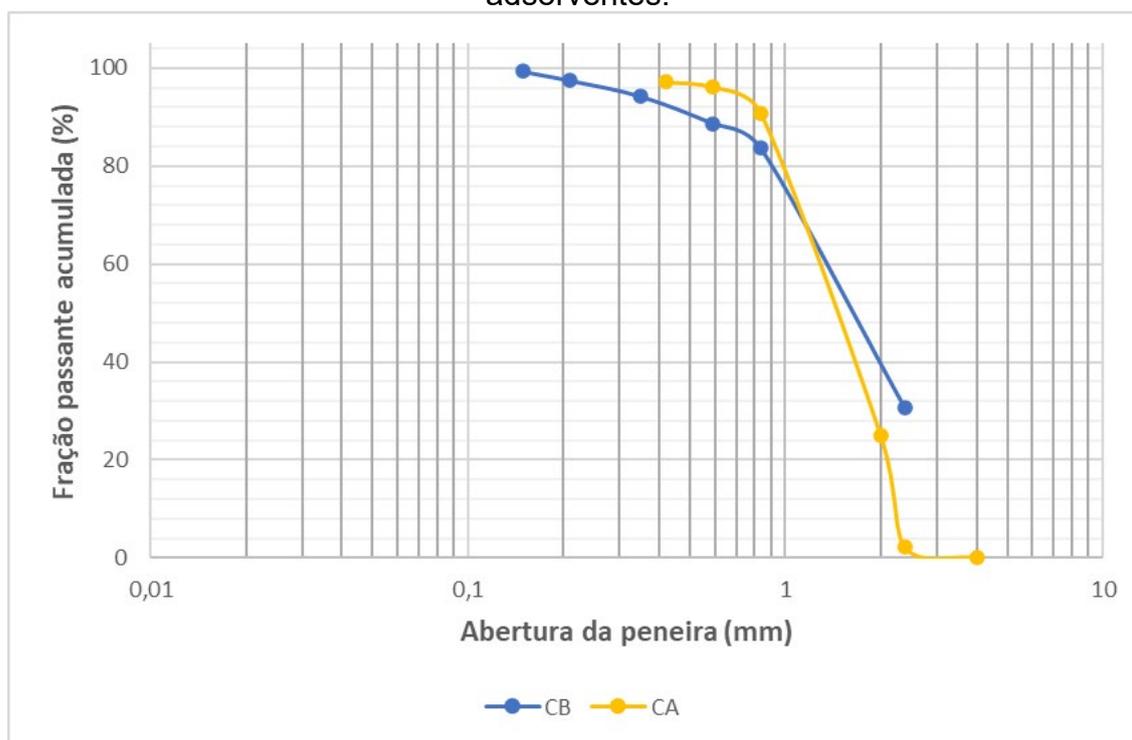
A Figura 15 apresenta o histograma do resultado da análise granulométrica para os diferentes adsorventes, CB e CA e, a Figura 16, apresenta os dados de fração passante acumulada pela abertura da peneira para os adsorventes

Figura 15 – Histograma do resultado da análise granulométrica para os diferentes adsorventes.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16 – Dados de fração passante acumulada pela abertura da peneira para os adsorventes.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através das Figuras 15 e 16 pode-se observar que os adsorventes têm distribuição granulométrica próxima, sendo que os valores de granulometria para a maioria das partículas concentram-se entre 1,42 e 2,38 mm. Conforme Moraes (2014), o processo de adsorção é influenciado pela granulometria, pois, quanto menor for o diâmetro do material, maior vai ser a superfície de contato do adsorvente e mais eficiente será a adsorção. Apesar de serem desejados menores valores de granulometria, um valor muito pequeno também não é desejado pelo fato de se agrupar facilmente, maior dificuldade na utilização, entre outros. Assim, o CB apresentou valores de acordo com o esperado para a granulometria e próximos ao CA. Observa-se também que todo o resíduo agroindustrial foi utilizado para a produção de CB, não havendo uma faixa de granulometria separada pelo fato de que se deseja estudar o comportamento de todo o resíduo e utilizá-lo completamente, tendo um maior aproveitamento do mesmo.

O estudo de Fonseca (2020) apresentou como maior quantidade de diâmetros de partícula do bioadsorvente, a partir da casca de banana, a faixa entre 0,89 e 1,79 mm. Já, Zambrana (2013) encontrou como faixa de diâmetro médio das partículas do carvão ativado comercial de 1 a 1,7 mm e Ruiz *et al.*, (2003) encontraram valores

de 1,5 a 1,8 mm para a faixa de diâmetro médio da farinha da casca de arroz integral, sendo valores próximos aos encontrados para os adsorventes deste trabalho. A Tabela 9 apresenta os resultados de diâmetro médio das partículas obtidos para os adsorventes.

Tabela 9 – Resultados de diâmetro médio das partículas obtidos para os adsorventes.

Adsorvente	Diâmetro médio de Sauter (mm)
CB	0,91
CA	0,74

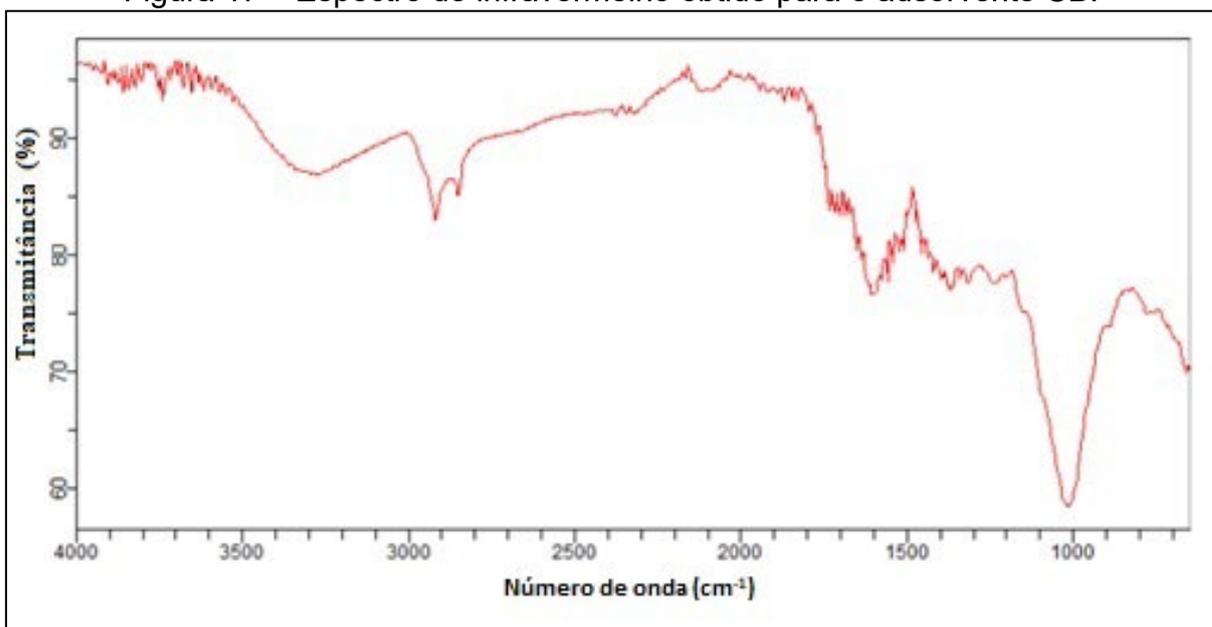
Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da Tabela 9 pode-se observar que o CB apresentou maior diâmetro médio de Sauter em comparação com o biossorvente CA. Fonseca (2020) em seu estudo encontrou valor de diâmetro médio de sauter para o biossorvente a partir da casca de banana de 0,91 mm. Já no estudo de Mücke (2020), foi encontrado valor de 30,39 μm para o adsorvente a partir de rocha vulcânica amigdalóide (saibro) contendo zeólitas. Para o estudo de Santos (2019), o diâmetro médio do adsorvente feito da ativação da casca de amendoim foi de 0,44 mm. Os valores encontrados na literatura se assemelham aos encontrados no presente trabalho.

4.1.4 Grupos funcionais

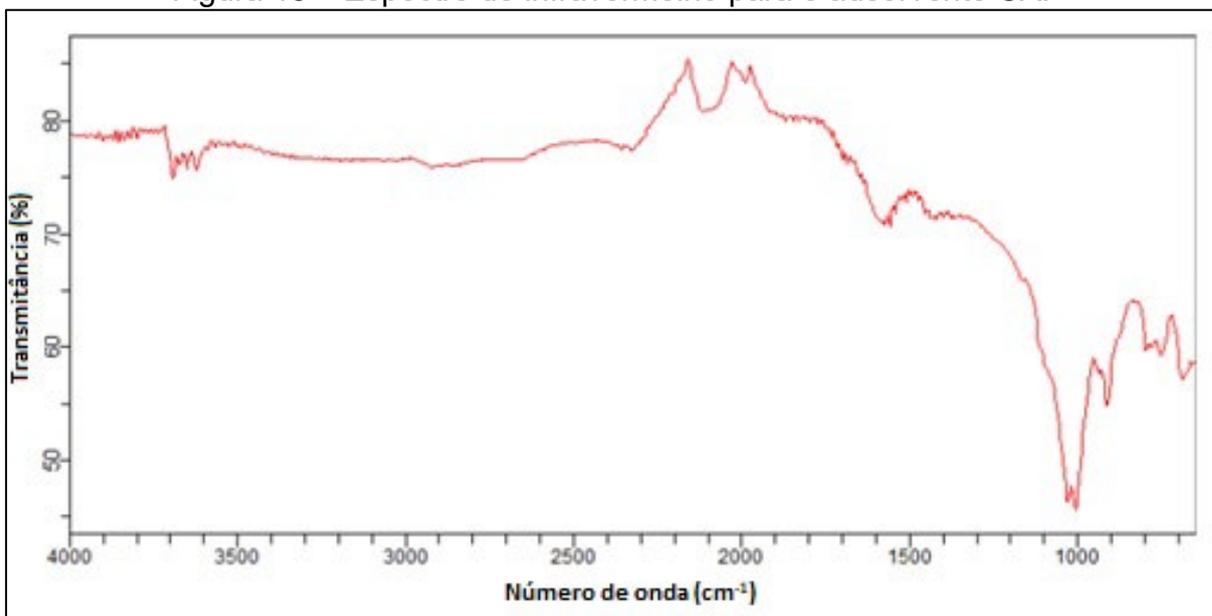
Através do espectro de infravermelho de um composto, é possível observar a composição relacionada a agrupamentos funcionais do mesmo. As Figuras 17 e 18 apresentam os espectros de infravermelho obtidos para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Figura 17 – Espectro de infravermelho obtido para o adsorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 18 – Espectro de infravermelho para o adsorvente CA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através das informações contidas nas Figuras 17 e 18 e com embasamento da literatura obteve-se a Tabela 10 onde, há indicação dos principais grupos funcionais presentes para o CB e CA.

Tabela 10 – Principais grupos funcionais presentes para o CB e CA através de análise usando a técnica de FTIR.

Número de onda (cm ⁻¹)	CB		CA		Referência
	Grupo funcional	Função orgânica	Grupo funcional	Função orgânica	
3690, 3650, 3615, 3300	OH	Álcool, Fenol	OH	Álcool, Fenol	Cazetta <i>et al.</i> (2011) Salvador (2009) Fonseca (2020) Boniolo (2008)
2910, 2840	CH; CH ₂ ; CH ₃	Carbonos terciários	-	-	Cazetta <i>et al.</i> (2011) Salvador (2009)
1700, 1600, 1575, 1375, 1215	COO; C=O; C- C(O)-C; C=C	Ácidos carboxílicos, aldeídos, ésteres, éteres, cetonas	COO; C=O; C- C(O)-C; C=C	Ácidos carboxílicos, aldeídos, ésteres, éteres, cetonas	Cazetta <i>et al.</i> (2011) Salvador (2009) Fonseca (2020)
1025, 1010, 1000	C-O; C-N; P=O; P- OH; P-O- C	Ésteres Saturados, Insaturados, Aromáticos e Alcool	C-O; C-N; P=O; P- OH; P-O- C	Ésteres Saturados, Insaturados, Aromáticos e Alcool	Fonseca (2020)
910, 800, 750, 700	C-N	Aminas	C-N	Aminas	Fonseca (2020)

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme as Figuras 17 e 18 nota-se que o adsorvente CB apresentou maior número de grupos funcionais em comparação com o CA. Através da Tabela 10 observa-se que há a presença de várias bandas compreendidas entre o intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm⁻¹. O espectro apresentou grupos OH para os dois adsorventes, além disso, o CB apresentou estiramentos indicando carbonos terciários (CH, CH₂, CH-OH) indicando características da estrutura de celulose (SILVA, 2014).

O estiramento C=O presente nos dois adsorventes indica a presença de ácidos carboxílicos ou aldeídos, podendo indicar também a presença de ácido pécico (ácido poligalacturônico) ou cítrico, presentes em frutas maduras como é o caso do presente trabalho. As ligações COO e C=O também podem indicar as funções orgânicas de ésteres, éteres ou cetonas (MARTINS *et al.*, 2015). Os estiramentos vibracionais de grupos C=C dos adsorventes presentes em anéis aromáticos confirmam a presença de lignina na superfície dos mesmos (PUJOL *et al.*, 2013). Vários estiramentos vibracionais dos adsorventes indicam cetonas, além de ésteres saturados, insaturados ou aromáticos, representando diversos tipos de ligações (BONIOLO, 2008). Por fim, os números de onda de 910 a 700 cm^{-1} indicam a presença de grupos aminas entre os adsorventes (MARTINS *et al.*, 2015).

Os diversos grupos presentes nos adsorventes indicam a presença de proteínas, ácidos orgânicos, ésteres amílicos, lignina, celulose, ácido pécico, entre outros (MEMON *et al.*, 2008).

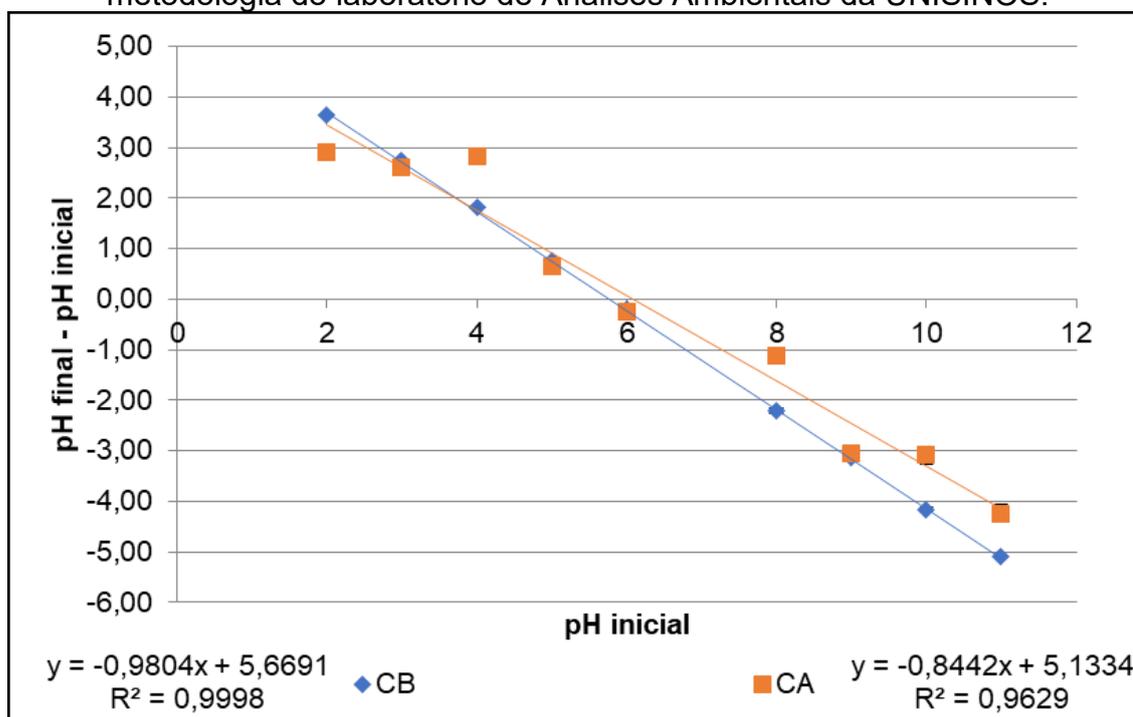
O presente trabalho confirma o estudo de Branca e Di Blasi (2015), que indica que as cascas de banana contêm celulose, hemicelulose, lignina, entre outros grupos. Demonstra também que, com o processo de produção do bioissorvente, não houve a degradação destes compostos.

O espectro de infravermelho obtido por Paniagua, Costa e Coelho (2021) para a farinha de banana natural, se aproxima ao encontrado neste estudo para o CB. Os dados obtidos para o CB apresentaram comportamento semelhante aos resultados obtidos por Martins *et al.*, (2015).

4.1.5 Ponto de Carga Zero

A Figura 19 apresenta a curva do ponto de carga zero para os adsorventes.

Figura 19 – Curva do ponto de carga zero para os adsorventes CB e CA usando a metodologia do laboratório de Análises Ambientais da UNISINOS.



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme pode-se observar na Figura 19, as curvas de PCZ para os adsorventes mostram-se semelhantes, ambos com valores de PCZ próximos a 6. O valor de PCZ mostra-se importante no processo de adsorção, pois ele irá informar se o adsorvente tem características positivas ou negativas, dependendo do pH do meio. Para valores de pH abaixo da faixa de valores do PCZ, a superfície do adsorvente tem características positivas, favorecendo a adsorção de ânions. Para valores de pH acima da faixa de valores do PCZ, a superfície do adsorvente é negativa, favorecendo a adsorção de cátions (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

A Tabela 11 apresenta os resultados de ponto de carga zero obtidos para os adsorventes.

Tabela 11 – Resultados de ponto de carga zero obtidos para os adsorventes.

Adsorvente	Ponto de Carga Zero
CB	5,78
CA	6,08

Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 11 apresenta que o adsorvente CB tem ponto de carga zero inferior ao CA, mas relativamente próximos a neutralidade. Assim, pode-se observar que

abaixo de pH 5,78 para o CB, há o favorecimento da adsorção de ânions. Já acima de pH 5,78 para o CB, há o favorecimento da adsorção dos cátions. O biossorvente da casca de banana do estudo de Fonseca (2020) teve como faixa de valor de PCZ entre 4 e 6. Silva (2014) encontrou como pH do PCZ de 6,95, sendo valores aproximados aos encontrados para os adsorventes do presente trabalho.

4.1.6 pH e Condutividade Elétrica

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados de pH e condutividade elétrica para os adsorventes investigados, respectivamente.

Tabela 12 – Resultados de pH para os adsorventes CB e CA.

pH	Adsorvente	
	CB	CA
1° replicata	5,62	6,48
2° replicata	5,83	6,09
3° replicata	5,95	5,99
Média	5,80	6,19
Desvio Padrão	0,17	0,26
pH	5,80 ± 0,17 ^a	6,19 ± 0,26 ^a

Legenda: ^a Letras diferentes em uma mesma linha indicam que há diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 13 – Resultados de condutividade elétrica para os adsorventes sob estudo.

Condutividade elétrica	Adsorvente	
	CB	CA
1° replicata ($\mu\text{S/cm}$)	1239,0	29,3
2° replicata ($\mu\text{S/cm}$)	1196,0	26,4
3° replicata ($\mu\text{S/cm}$)	1143,0	31,3
Média ($\mu\text{S/cm}$)	1192,7	29,0
Desvio Padrão ($\mu\text{S/cm}$)	48,1	2,5
Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	1192,7 \pm 48,1^a	29,0 \pm 2,5^b

Legenda: ^a Letras diferentes em uma mesma linha indicam que há diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de pH podem variar conforme as espécies químicas presentes na superfície do adsorvente, dependendo das características e da composição da matéria prima em que o adsorvente é produzido (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os valores de pH encontrados para os adsorventes, apresentam-se próximos a neutralidade e semelhantes aos valores de PCZ de cada adsorvente. Isso indica que os adsorventes apresentam características neutras em sua superfície quando estes não têm o pH do meio modificado. Os valores de pH nos estudos de Fonseca (2020) foram de $5,77 \pm 0,04$ para o biossorvente obtido a partir da farinha da casca de banana, semelhantes aos encontrados para o CB. Silva (2014) encontrou valor de pH para a farinha das cascas de banana de $5,93 \pm 0,25$. Já, no estudo de Castilho, Alcantara e Clemente (2014), foram encontrados valores de pH para a farinha da casca de banana maçã de 6,11 e para a farinha da casca de banana prata de 6,24. Enquanto Vargas *et al.*, (2013) encontraram valores de pH da farinha da casca de banana verde de $5,62 \pm 0,03$. O valor de pH encontrado para o CA apresenta-se diferente do descrito no Certificado de Análise da empresa responsável (entre 9 e 10), podendo ter ocorrido devido ao fato de alguma variação ou mudança na composição do carvão ativado comercial.

A condutividade elétrica é a relação da presença de minerais na superfície do sólido. NG *et al.* (2002) descreve que valores altos de condutividade elétrica são indesejáveis, pois os minerais podem acabar interferindo na adsorção e na competição pelos sítios ativos. A Tabela 13 mostra que houve uma diferença significativa entre o valor de condutividade para o CB e o CA, isso mostra que o CB

apresenta maior quantidade de minerais em sua superfície. Fonseca (2020) encontrou como valor de condutividade elétrica para o biossorvente obtido a partir da casca de banana de $1397,50 \pm 36,06 \mu\text{S}/\text{cm}$, semelhante ao encontrado no presente trabalho para o CB. Paula *et al.*, (2017) encontraram valores de condutividade elétrica para as cascas de banana roxa de $680 \mu\text{S}/\text{cm}$. Já, Almeida *et al.*, (2012) encontraram valores de condutividade elétrica para a farinha da casca de banana de $662 \mu\text{S}/\text{cm}$. A diferença entre os valores encontrados para os diferentes adsorventes a partir da casca de banana, podem ter ocorrido pelo fato de que há variação nas características e propriedades dos resíduos agroindustriais que foram utilizados na fabricação, além da região em que eles foram produzidos e o estágio de maturação das cascas utilizadas.

4.1.7 Massa específica real

A Tabela 14 apresenta os resultados de massa específica real para os adsorventes CB e CA

Tabela 14 – Resultados de massa específica real para os adsorventes usando metodologia adaptada do laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS.

Adsorvente	Massa específica real (g/cm³)
CB	$1,4061 \pm 0,0010$
CA	$1,5507 \pm 0,0025$

Fonte: Elaborado pela autora.

Ambos os adsorventes apresentaram valores semelhantes de massa específica real, sendo que CA apresentou valor maior em comparação ao CB. Kieling (2016) encontrou valores de massa específica real para a cinza da casca de arroz e o carvão ativado de $2,16$ e $2,08 \text{ g}/\text{cm}^3$, respectivamente, sendo valores maiores do que o encontrado para os adsorventes CB e CA do presente trabalho. O valor informado no certificado de análise pela empresa fabricante do peso específico para o CA foi de $1 \text{ g}/\text{cm}^3$.

4.1.8 Capacidade de Hidratação

Conforme o estudo de Kieling (2016) mostra-se importante realizar a caracterização da capacidade de hidratação do adsorvente, pois, como o mesmo pode ter potencial para utilização em barreiras ou leitos, precisa-se verificar como ele se comporta em água e se sofre alguma expansão que cause fissuras ou até rompimentos.

A Tabela 15 apresenta as classificações consideradas para o inchamento do composto.

Tabela 15 – Classificações consideradas do inchamento do composto.

Volume/massa (mL/g)	Classificação
Menor ou igual a 2	Não inchamento ou inchamento nulo
Entre 2 e 5	Inchamento baixo
Entre 5 e 8	Inchamento médio
Maior do que 8	Inchamento alto

Fonte: Adaptado de Ferreira (2009) e Lucena, Lira e Amorim (2016).

A Tabela 16 apresenta os resultados de capacidade de hidratação para os adsorventes.

Tabela 16 – Resultados de capacidade de hidratação para os adsorventes CB e CA.

Adsorvente	Capacidade de hidratação (mL/g)
CB	0,8
CA	0

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados de capacidade de hidratação apresentados para os adsorventes mostram que não houve inchamento em nenhum dos tempos avaliados, ou seja, o inchamento provocado pelos adsorventes mostrou-se nulo Kieling (2016) em seu estudo encontrou resultado semelhante para a cinza da casca de arroz e o carvão ativado, concluindo que os adsorventes não se expandiram em contato com a água em nenhum dos tempos estudados.

4.1.9 Análise Elementar usando a técnica de FRX

A Tabela 17 apresenta os resultados de análise elementar por FRX para os adsorventes.

Tabela 17 – Resultados de análise elementar obtidos por FRX para os adsorventes sob estudo.

Elementos	Adsorventes	
	CB	CA
Majoritários (> 50%)	Potássio (K)	-
Menor quantidade (5% < X < 50%)	Cálcio (Ca), Cloro (Cl), Ferro (Fe)	Silício (Si), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Cálcio (Ca), Potássio (K), Enxofre (S)
Traço (< 5%)	Silício (Si), Manganês (Mn), Fósforo (P), Enxofre (S), Titânio (Ti), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Rubídio (Rb), Estrôncio (Sr), Bromo (Br)	Titânio (Ti), Bário (Ba), Manganês (Mn), Estrôncio (Sr), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Rubídio (Rb), Ítrio (Y)

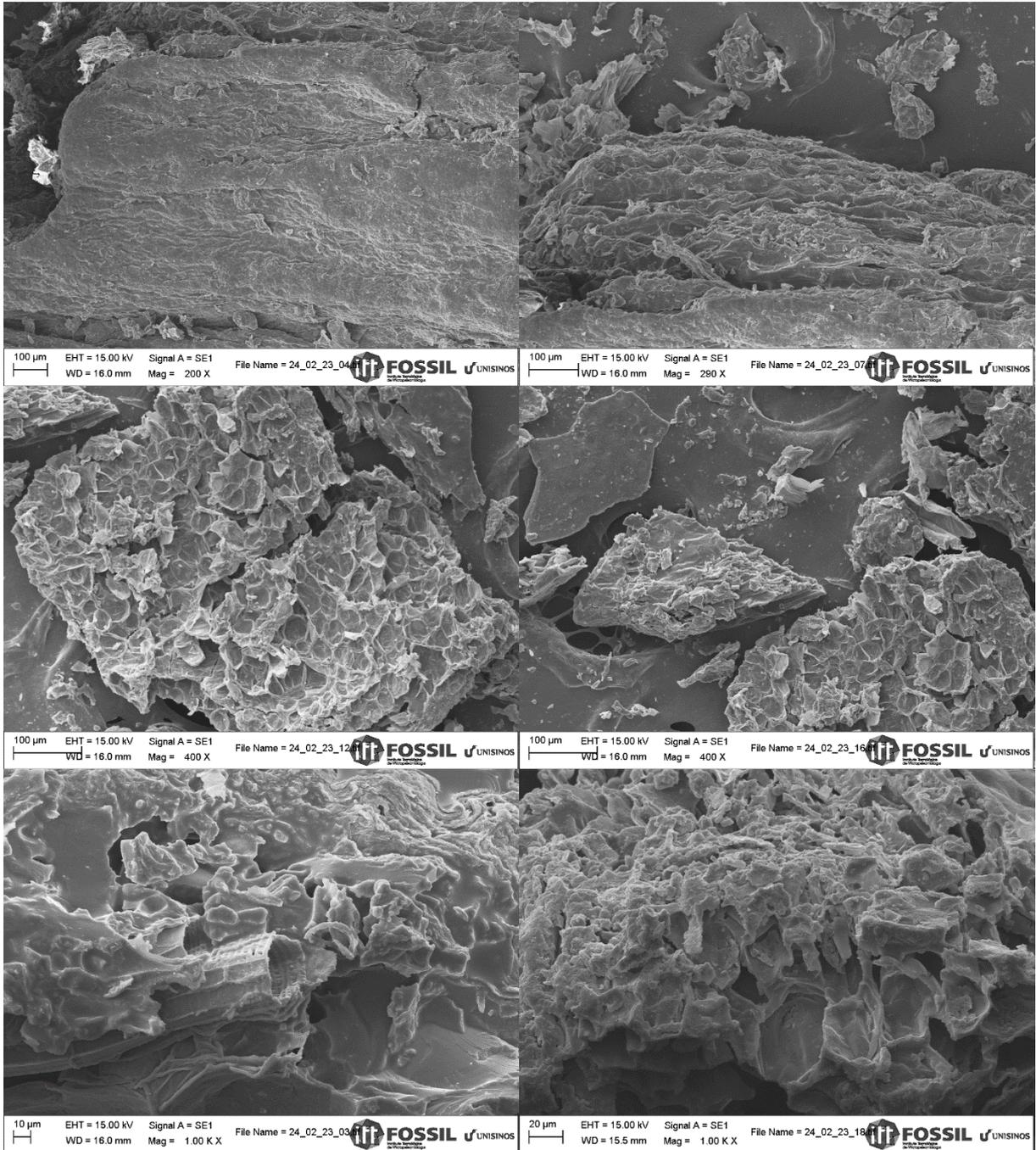
Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se através da análise da Tabela 17 que os adsorventes possuem composições diferentes entre si isto ocorre porque cada adsorvente foi produzido a partir de uma matéria-prima diferente. Pelos resultados obtidos neste estudo nota-se que o adsorvente CB teve como elemento majoritário apenas o potássio. O presente resultado do adsorvente CB apresenta também como componente minoritário o ferro (Fe).

4.1.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

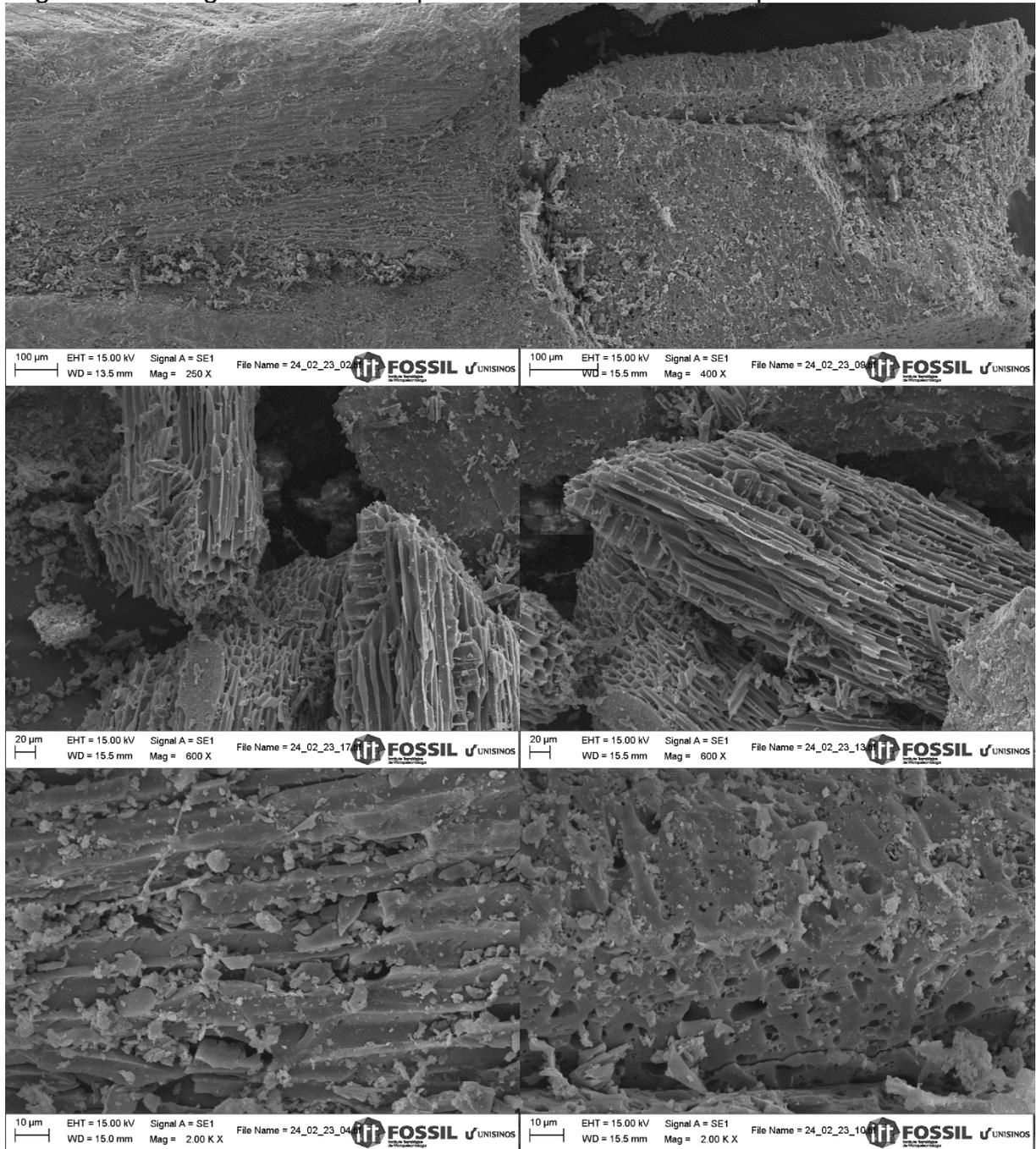
As Figuras 20 e 21 apresentam as imagens da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Figura 20 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura para o bioissorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 21 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura para o adsorvente CA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através da Figura 20 observa-se a superfície fibrosa, irregular e heterogênea que é característica da farinha da casca de banana, além de apresentar a formação de camadas sobrepostas de fibras, aumentando sua área superficial. Fonseca (2020) também traz as mesmas considerações ao avaliar as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para a farinha da casca de banana produzida em seu estudo. Kieling (2016) também obteve comportamento semelhante avaliando

a superfície da cinza da casca de arroz em seu trabalho, descrevendo a superfície como uma superfície irregular, semelhante a uma estrutura esponjosa.

Observando-se a Figura 21, a superfície do carvão ativado apresenta-se compactada e com comportamento homogêneo em quase toda a área de superfície avaliada. Isso pode ter ocorrido pelo fato de o carvão ativado ter permanecido um tempo sem utilização, apresentando modificações em suas características e consequentemente compactando-se. Kieling (2016) em seu estudo descreveu as imagens obtidas da superfície do carvão ativado comercial como uma estrutura regular que apresenta nanotubos (estruturas tubulares) ainda, concluindo que esta uniformidade resulta do processo de ativação do carvão.

Comparando-se as Figuras 20 e 21, o bioissorvente CB apresentou maiores irregularidades e camadas sobrepostas de material do que CA. Para o processo de adsorção é desejável que a superfície do adsorvente tenha estruturas e formas que aumentem sua área superficial, não sendo desejada uma superfície lisa (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.1.11 Área Superficial BET

A Tabela 18 apresenta os resultados de área superficial BET obtidos para os adsorventes.

Tabela 18 – Resultados de área superficial BET para os adsorventes.

Adsorvente	Área superficial BET (m²/g)
CB	0,5119
CA	4,8532

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de área superficial BET para os dois adsorventes, conforme a Tabela 18 apresentaram-se mais baixos do que o esperado. Para o estudo de Kieling (2016) foi encontrado valores de área superficial de 573,462 m²/g para o carvão ativado, respectivamente. O pré-tratamento e a metodologia utilizada para o ensaio de área superficial BET podem não ter sido os melhores para obter os resultados precisos para os adsorventes.

A Tabela 19 apresenta os resultados de diâmetro médio dos poros e volume de poros para os adsorventes CB e CA.

Tabela 19 – Resultados de diâmetro médio de poros e volume de poros para os adsorventes CB e CA.

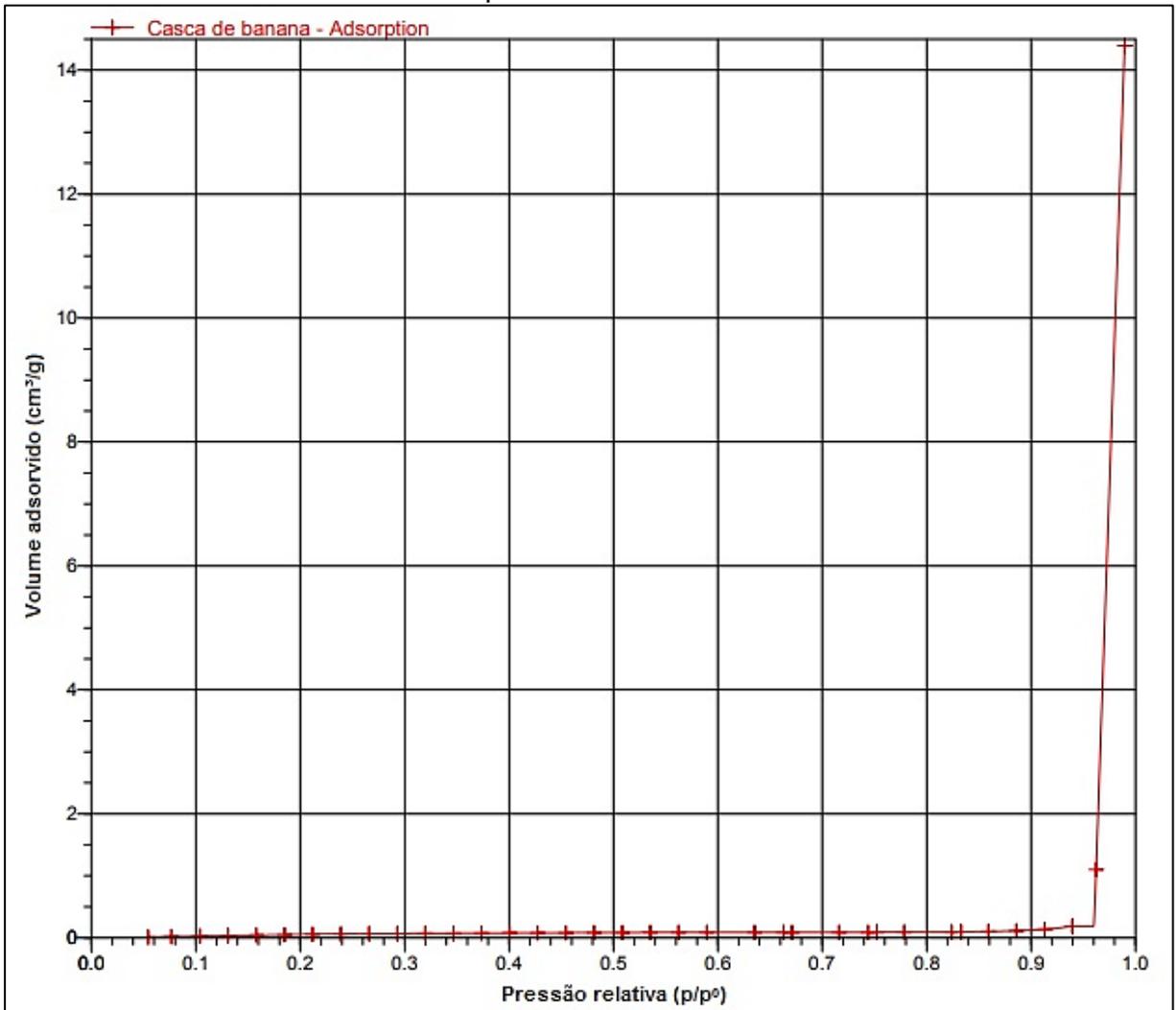
Adsorvente	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros (cm³/g)
CB	2,25264	0,022266
CA	6,57585	0,011336

Fonte: Elaborado pela autora.

Através dos resultados obtidos, apresenta-se que o diâmetro médio de poros para o CA é maior em comparação ao CB. Em contrapartida o volume de poros de CB é maior do que o do CA. Kieling (2016) encontrou para a cinza da casca de arroz um volume de mesoporos de 9,025 cm³/g e de microporos de 12,378 cm³/g, sendo valores maiores do que os encontrados no presente trabalho. Como já apresentado para a área superficial BET, não foi possível obter os melhores resultados para os adsorventes e isso também influenciou o resultado de diâmetro e volume de poros. Para maior acurácia dos resultados é necessário estudos de outras metodologias e pré-tratamentos.

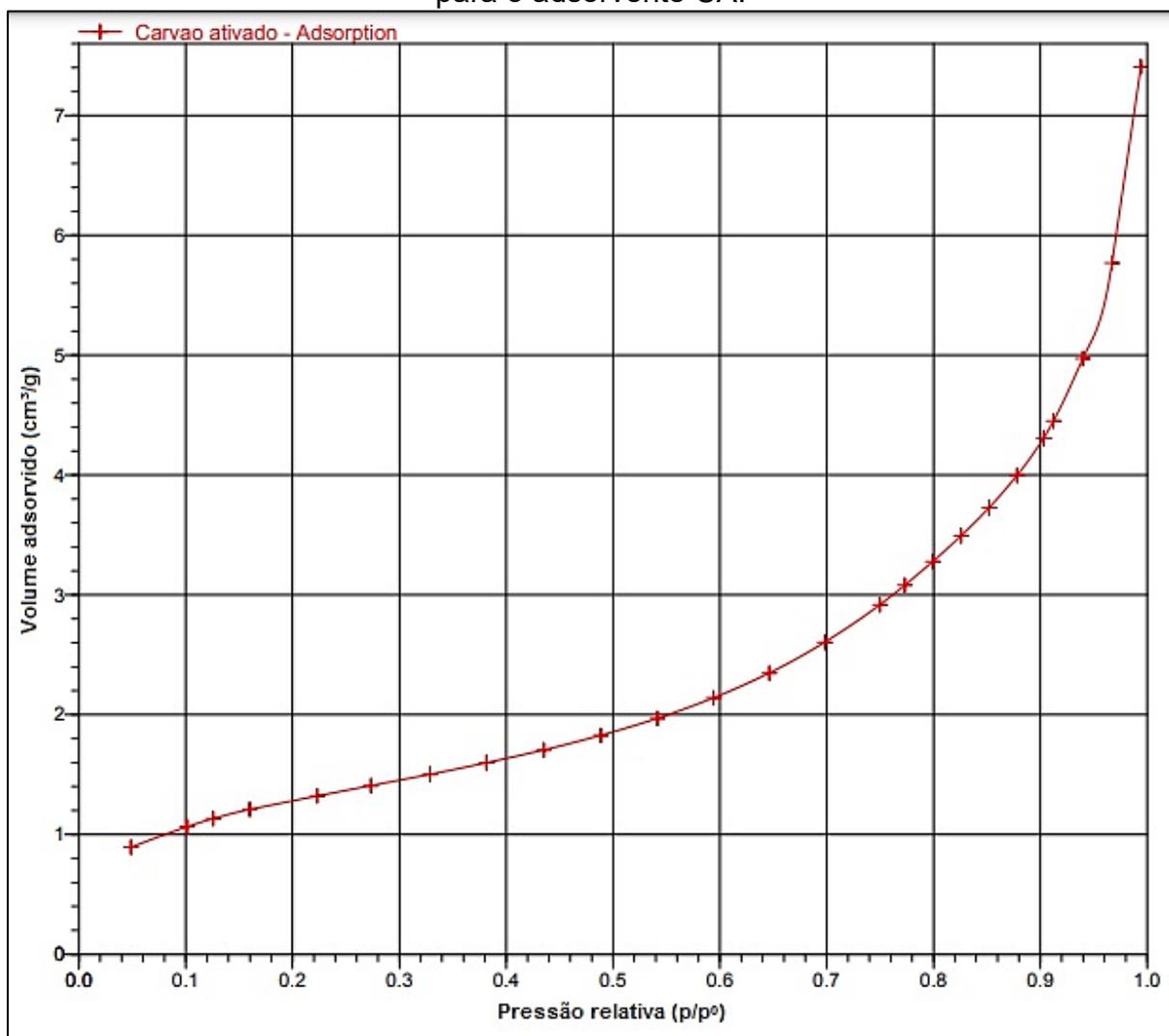
As Figuras 22 e 23 trazem os resultados obtidos para o volume adsorvido em relação à pressão relativa para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Figura 22 – Resultados obtidos para o volume adsorvido em relação à pressão relativa para o adsorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23 – Resultados obtidos de volume adsorvido em relação a pressão relativa para o adsorvente CA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através das Figuras 22 e 23, nota-se que os adsorventes CB e CA têm características de isoterma tipo I (sólidos microporosos), conforme classificação da IUPAC. Isso indica que a adsorção pode ocorrer em poucas camadas moleculares e os poros são maiores que o diâmetro da molécula de gás, havendo adsorção em baixas pressões relativas, conforme Altoé (2016). Também pela classificação IUPAC, os adsorventes apresentaram comportamento de geometria de poros tipo H1, indicando que os poros têm formato cilíndrico ou poliédrico, tendo extremidades abertas. Zambrana (2013) em seu estudo encontrou comportamento de isoterma tipo I, caracterizando sólidos microporosos para o carvão ativado comercial granular, complementando que este tipo de curva é característico de carvões ativados comerciais.

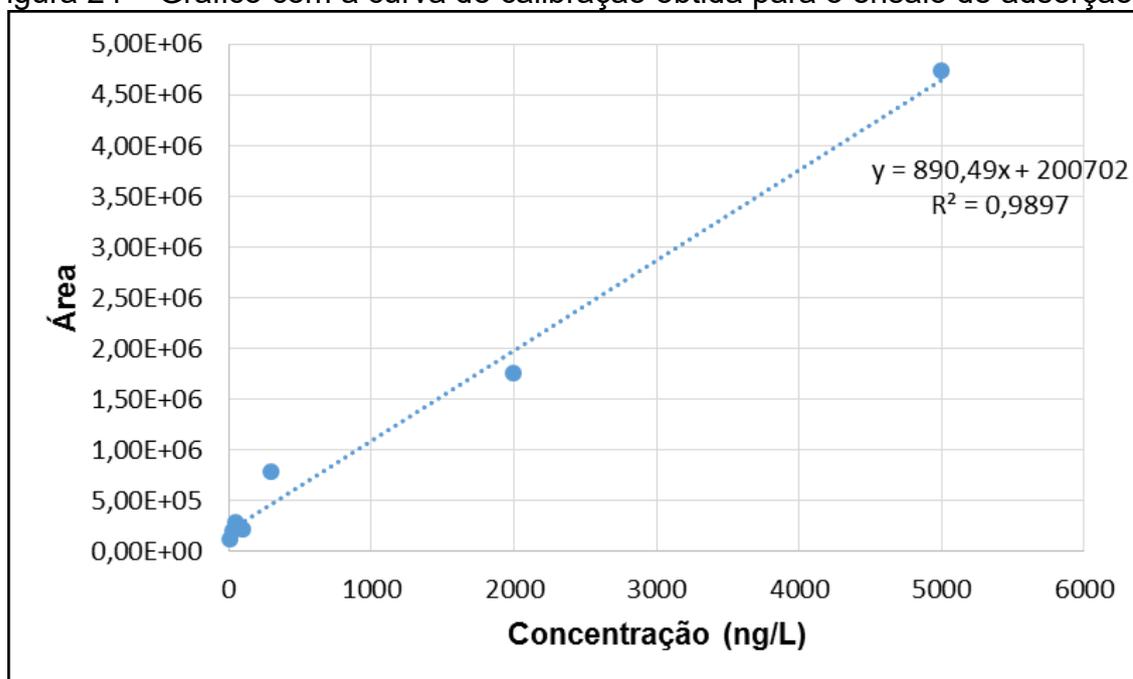
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Preparações para os ensaios de adsorção

4.2.1.1 Curva de calibração

A Figura 24 apresenta o gráfico da curva de calibração obtida e utilizada para o Ensaio de Adsorção 1.

Figura 24 – Gráfico com a curva de calibração obtida para o ensaio de adsorção 1.

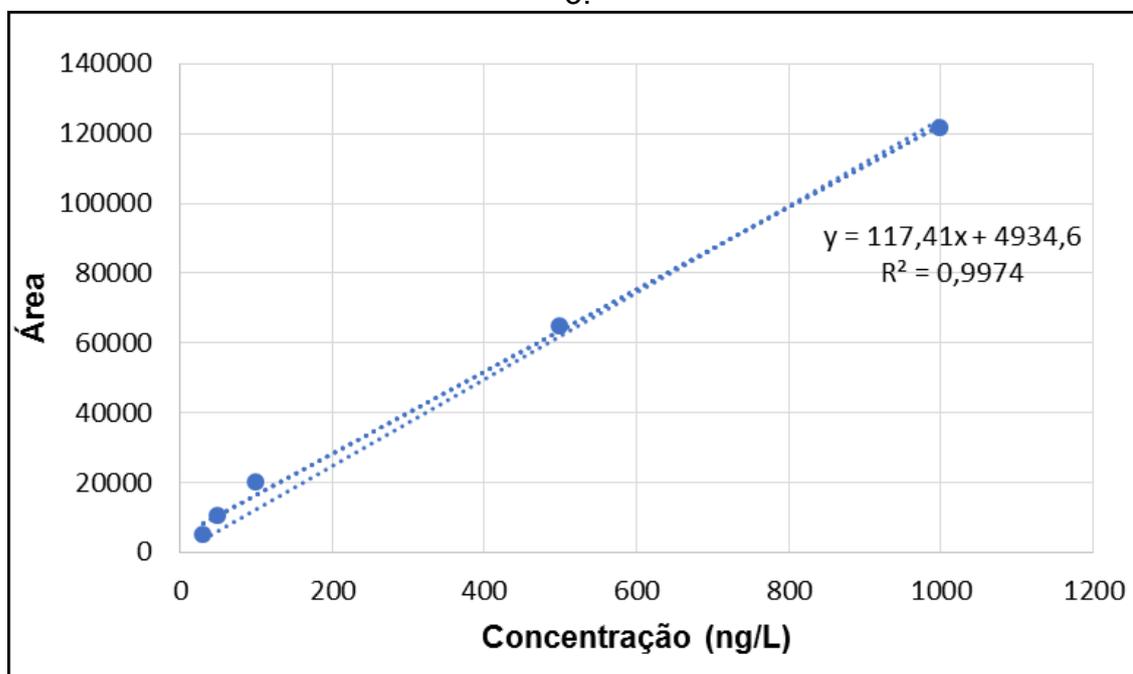


Fonte: Perotti (2023).

Após a leitura das amostras do ensaio de adsorção 1, não foi possível a utilização do mesmo para os demais ensaios. Por este motivo, a quantificação do bisfenol-A para os ensaios de adsorção 2 e 3 foi realizada em um segundo Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Nexera X2), associado a um detector de espectro de massas (MS) (Bruker). Para este equipamento foi realizada a curva de calibração diluindo-se a solução padrão nas concentrações de 30, 50, 100, 500 e 1000 ng/L utilizando água ultrapura (Mili-Q). A leitura desta curva de calibração foi realizada no Instituto Tecnológico Nutrifor da UNISINOS, seguindo as condições cromatográficas descritas no item 3.4.3 do presente trabalho. A Figura 25 apresenta

o gráfico da curva de calibração obtida e utilizada para os ensaios de adsorção 2 e 3.

Figura 25 – Gráfico da curva de calibração obtida para os ensaios de adsorção 2 e 3.



Fonte: Perotti (2023).

4.2.2 Tratamento de Dados

Foram realizados 3 ensaios de adsorção para a influência do tempo de contato e 3 ensaios de adsorção para a influência da concentração inicial do efluente sintético de bisfenol-A. Cada ensaio de adsorção foi realizado em triplicata.

Para utilização destes dados, fez-se um tratamento e remoção de valores considerados “outliners”, como por exemplo, concentrações finais de bisfenol-A maiores do que o adicionado no início do ensaio. Estes resultados foram descartados do presente estudo. A Tabela 20 apresenta o percentual de dados descartados para os diferentes ensaios no presente trabalho.

Na leitura das concentrações finais de BPA do ensaio de adsorção 1 para as isotermas de adsorção, ele não foi realizado em triplicata, conforme indicado. Assim, só foi obtida uma replicata para cada amostra realizada e logo elas foram descartadas, não sendo possível a leitura de mais replicatas deste ensaio. A replicata obtida para o ensaio 1 para as isotermas de adsorção obtiveram resultados

de concentração de BPA superiores aos adicionados no início do ensaio de adsorção. Assim, os dados foram considerados “outliners” e descartados, conforme pode-se observar na Tabela 20.

As leituras das concentrações finais de BPA do ensaio de adsorção 1 para a cinética de adsorção foram realizadas em triplicata. Além disso, não foi preciso realizar o descarte de nenhum dos dados obtidos para este ensaio por não haver dados considerados “outliners”. Assim, todos os dados para o ensaio 1 de cinética de adsorção foram utilizados.

Tabela 20 – Percentual de dados descartados para os diferentes ensaios no presente trabalho.

Cinética de adsorção	Dados descartados	
	CB	CA
Ensaio 1	0%	0%
Ensaio 2	16%	58%
Ensaio 3	25%	33%
Média dos 3 ensaios	22%	
Isotermas de adsorção	Dados descartados	
	CB	CA
Ensaio 1	100%	100%
Ensaio 2	0%	25%
Ensaio 3	0%	25%
Média dos 3 ensaios	41%	
Média de todos os ensaios de cinética e isotermas	31%	

Fonte: Elaborado pela autora.

Mesmo que alguns dados tenham sido descartados nos ensaios realizados, conforme se observa na Tabela 20, pode-se confirmar que o número de dados descartados foi adequado para um melhor ajuste aos dados de Cinética e Isotermas. Com os dados utilizados foi possível realizar a caracterização do processo de adsorção de forma satisfatória. Os dados descartados não trariam nenhum enriquecimento ao presente trabalho, apresentando apenas distorções que podem

ter ocorrido principalmente por falha nos equipamentos de leitura da concentração de Bisfenol-A.

4.2.3 Modelo de Peleg

Os dados obtidos pelo Modelo de Peleg para o bioissorvente CB e para o bioissorvente CA estão apresentados nas Tabelas 21 e 22, respectivamente.

Tabela 21 – Dados obtidos pelo Modelo de Peleg para o bioissorvente CB.

Parâmetros calculados	Tempo (minutos)	CB			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média
Concentração no tempo t – Ct (ng/L)	15	327,1 ± 19,6	75,8 ± 12,1	55,9 ± 14,3	152,9 ± 131,5
	30	168,9 ± 10,3	113,7 ± 9,0	120,5 ± 4,3	132,0 ± 29,1
	45	485,2 ± 14,7	479,9 ± 27,1	412,7 ± 25,4	462,9 ± 38,5
	60	464,9 ± 6,8	65,4 ± 2,5	33,0 ± 1,0	227,4 ± 222,6
Quantidade de soluto adsorvido no tempo t - qt (ng/g)	15	345,9 ± 39,3	848,4 ± 24,3	888,2 ± 28,5	694,1 ± 263,1
	30	662,3 ± 20,6	772,5 ± 18,0	759,1 ± 8,6	735,9 ± 5,8
	45	42,7 ± 26,5	78,6 ± 0,0	174,6 ± 50,9	74,1 ± 77,1
	60	70,2 ± 13,6	869,2 ± 4,9	933,9 ± 2,1	545,2 ± 445,2
Concentração no equilíbrio – Ce (ng/L)	15	471,8 ± 7,4	443,9 ± 7,4	297,5 ± 42,5	414,0 ± 87,9
	30	471,8 ± 7,4	443,9 ± 7,4	297,5 ± 42,5	414,0 ± 87,9
	45	471,8 ± 7,4	443,9 ± 7,4	297,5 ± 42,5	414,0 ± 87,9
	60	471,8 ± 7,4	443,9 ± 7,4	297,5 ± 42,5	414,0 ± 87,9
Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio – qe (ng/g)	15	56,2 ± 14,8	112,0 ± 0,0	404,9 ± 85,0	171,8 ± 175,9
	30	56,2 ± 14,8	112,0 ± 0,0	404,9 ± 85,0	171,8 ± 175,9
	45	56,2 ± 14,8	112,0 ± 0,0	404,9 ± 85,0	171,8 ± 175,9
	60	56,2 ± 14,8	112,0 ± 0,0	404,9 ± 85,0	171,8 ± 175,9
Constante do Modelo de Peleg (k)	-	0,0371 ± 0,0090	0,1044 ± 0,0047	0,0050 ± 0,0010	0,0543 ± 0,1012

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 22 – Dados obtidos pelo Modelo de Peleg para o adsorvente CA.

Parâmetros calculados	Tempo (minutos)	CA			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média
Concentração no tempo t – Ct (ng/L)	15	177,1 ± 16,4	1,0 ± 0,4	0,7 ± 0,1	53,7 ± 85,4
	30	212,9 ± 2,1	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,2	80,2 ± 109,8
	45	308,6 ± 3,1	-	-	308,6 ± 3,1
	60	313,9 ± 4,1	352,9 ± 55,2	161,6 ± 19,0	281,5 ± 87,0
Quantidade de soluto adsorvido no tempo t - qt (ng/g)	15	645,8 ± 32,8	998,0 ± 0,8	998,7 ± 0,2	892,5 ± 170,9
	30	574,2 ± 4,1	-	998,8 ± 0,3	839,4 ± 219,6
	45	386,2 ± 3,1	-	-	386,2 ± 3,1
	60	313,9 ± 4,1	294,1 ± 110,3	676,7 ± 38,0	436,9 ± 174,1
Concentração no equilíbrio – Ce (ng/L)	15	320,3 ± 3,6	308,6 ± 74,2	44,5 ± 29,2	236,1 ± 136,3
	30	320,3 ± 3,6	308,6 ± 74,2	44,5 ± 29,2	236,1 ± 136,3
	45	320,3 ± 3,6	308,6 ± 74,2	44,5 ± 29,2	236,1 ± 136,3
	60	320,3 ± 3,6	308,6 ± 74,2	44,5 ± 29,2	236,1 ± 136,3
Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio – qe (ng/g)	15	359,3 ± 7,3	382,7 ± 148,5	940,6 ± 66,0	523,6 ± 272,7
	30	359,3 ± 7,3	382,7 ± 148,5	940,6 ± 66,0	523,6 ± 272,7
	45	359,3 ± 7,3	382,7 ± 148,5	940,6 ± 66,0	523,6 ± 272,7
	60	359,3 ± 7,3	382,7 ± 148,5	940,6 ± 66,0	523,6 ± 272,7
Constante do Modelo de Peleg (k)	-	0,0055 ± 0,0001	0,0056 ± 0,0021	0,0021 ± 0,0001	0,0043 ± 0,0019

Fonte: Elaborado pela autora.

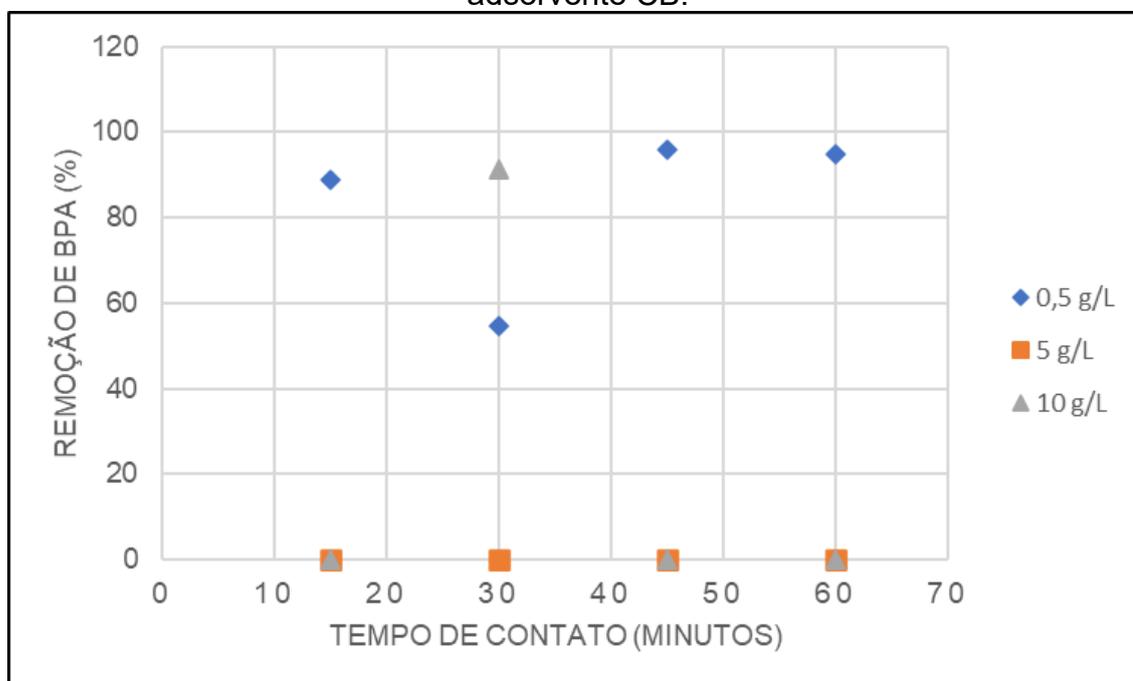
Analisando as Tabelas 21 e 22 a Concentração de equilíbrio média para o biossorvente CB foi de $414,0 \pm 87,9$ ng/L, já a concentração de equilíbrio média para o adsorvente CA foi de $236,1 \pm 136,3$ ng/L. Fonseca (2020) em seu trabalho também estimou a concentração de equilíbrio para o processo de adsorção utilizando farinha da casca de banana para a remoção de cromo hexavalente. Os valores de concentração de equilíbrio encontrados pelo autor foram $1218 \pm 0,337$ ppm para a farinha da casca de banana e $0,032 \pm 0,004$ ppm para o carvão ativado obtido a partir da farinha da casca de banana. Os resultados encontrados por Fonseca (2020) para a farinha da casca de banana foram maiores do que os encontrados no

presente trabalho e isso se deve pelo fato de que são processos de adsorção com adsorvatos diferentes. Verruck *et al.*, (2018) em seu estudo ajustaram satisfatoriamente os dados de cinética de adsorção de água de microcápsulas produzidas com leite de cabra integral em pó para o modelo de Peleg. Já, Santos *et al.*, (2020) realizaram em seu estudo o ajuste dos dados obtidos de isotermas de adsorção para o modelo de Peleg, apresentando-se satisfatórios; Feitosa *et al.*, (2017) utilizaram os dados obtidos de isotermas de adsorção do pó de mix de batata yacon e suco de lima, ajustando aos modelos matemáticos de Peleg, GAB, Halsey, Oswin e Smith às isotermas. O modelo de Peleg foi o que melhor se ajustou às isotermas de adsorção para o estudo.

4.2.4 Influência da quantidade de adsorvente

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 26, mostrando a remoção de BPA pelo tempo de contato para cada quantidade de adsorvente CB.

Figura 26 – Remoção de BPA pelo tempo de contato para cada quantidade de adsorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme se pode observar a partir da Figura 26, houve alguns desvios dos valores obtidos, principalmente para as quantidades de adsorvente de 5 e 10 g/L. Isso pode ter ocorrido pelo fato de se trabalhar com baixas concentrações de

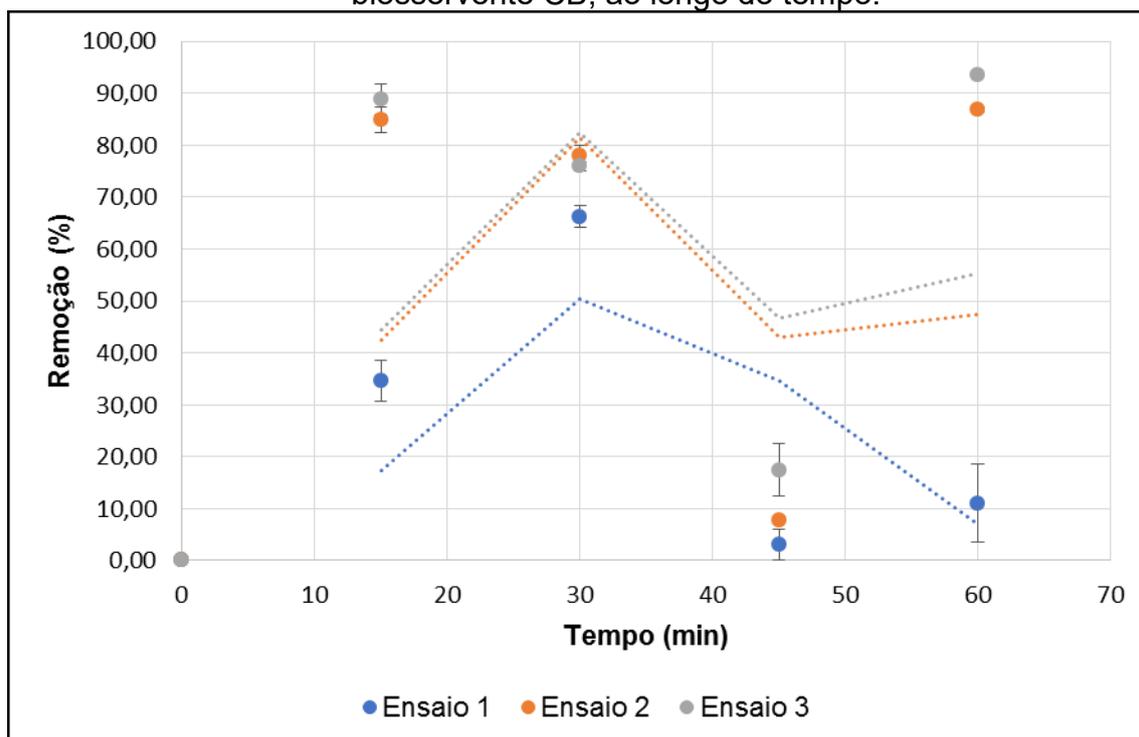
bisfenol-A na água, já que esta faixa de concentração é a que realmente se encontra no meio ambiente. Assim, havendo riscos associados à utilização destas baixas concentrações. Observa-se que os melhores resultados de remoção foram para a quantidade de adsorvente de 0,5 g/L, utilizando esta quantidade para os próximos ensaios de adsorção.

4.2.5 Influência do tempo de contato

4.2.5.1 Tempo de contato ótimo

A Figura 27 mostra a curva do percentual de remoção do bisfenol-A, utilizando o biossorvente CB, ao longo do tempo.

Figura 27 – Curva com o percentual de remoção do bisfenol-A utilizando o biossorvente CB, ao longo do tempo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através da Figura 27, pode-se observar que os valores de remoção para o ensaio de adsorção 1 divergem-se um pouco em comparação aos ensaios 2 e 3. Isso pode ter ocorrido pelo fato de que, o ensaio 1 foi realizado em um equipamento diferente dos demais ensaios (conforme já explicado no item metodologia). Além disso, o tempo transcorrido entre o primeiro ensaio e os outros dois também foi

diferente. No ensaio 2 e 3 teve-se o congelamento das amostras para melhor preservação até o momento de leitura das concentrações no cromatógrafo, permanecendo a aproximadamente -18°C . No ensaio 1, as amostras permaneceram no refrigerador para a preservação das mesmas, mas não foram congeladas, permanecendo a aproximadamente 2°C , podendo ter havido alguma forma de degradação destas amostras.

Os ensaios 2 e 3 tiveram remoções semelhantes entre si, sendo que nos tempos de 15 e 30 minutos as remoções permaneceram entre 75 e 90 %. No tempo de 45 minutos houve uma queda na remoção, sendo menor que 20% e após, novamente um aumento na remoção no tempo de 60 minutos, sendo maior que 85 % para os dois ensaios. O ensaio 1 teve comportamento semelhante, mas com menores remoções ao longo do tempo. Através da análise da Figura 27 pode-se ainda observar que houve a adsorção do bisfenol-A no bioissorvente CB até o tempo de 30 minutos, posteriormente houve a dessorção do contaminante no tempo de 45 minutos e novamente observa-se a adsorção do BPA no tempo de 60 minutos.

Com base na Figura 27 pode-se definir o tempo de contato ótimo como sendo o tempo de 30 minutos pois, teve remoções semelhantes ao obtido no tempo de 15 minutos e o último tempo antes de haver novamente a dessorção do BPA. Para definir-se um tempo de contato ótimo, é importante que para este tempo haja remoções altas do contaminante escolhido e que seja o menor tempo possível da batelada, otimizando o processo de adsorção. Assim, definiu-se o tempo de 30 minutos como o tempo ótimo com o adsorvente CB.

Para observação do tempo ótimo estatisticamente, aplicou-se o teste ANOVA e o teste de Tukey para comparação dos tempos. A Tabela 23 apresenta os dados estatísticos obtidos para o teste ANOVA e teste Tukey comparando os tempos para os ensaios de cinética do bioissorvente CB.

Tabela 23 – Dados estatísticos obtidos para o teste ANOVA e teste Tukey comparando os tempos para os ensaios de cinética do bioissorvente CB.

	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Entre Grupos	5582704145,288	3	1860901381,763	27,351	,000
Nos grupos	1428778065,691	21	68037050,747		
Total	7011482210,979	24			

(I) Tempo		Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig.	95%		
					Limite inferior	Limite superior	
Tukey HSD	15,00	30,00	-4047,70000	4408,98598	,796	-16336,9928	8241,5928
		45,00	-37045,61914*	4829,80215	,000	-50507,8649	-23583,3734
		60,00	3617,30786	4589,01810	,859	-9173,7936	16408,4093
	30,00	15,00	4047,70000	4408,98598	,796	-8241,5928	16336,9928
		45,00	-32997,91914*	4829,80215	,000	-46460,1649	-19535,6734
		60,00	7665,00786	4589,01810	,363	-5126,0936	20456,1093
	45,00	15,00	37045,61914*	4829,80215	,000	23583,3734	50507,8649
		30,00	32997,91914*	4829,80215	,000	19535,6734	46460,1649
		60,00	40662,92700*	4994,68904	,000	26741,0873	54584,7667
	60,00	15,00	-3617,30786	4589,01810	,859	-16408,4093	9173,7936
		30,00	-7665,00786	4589,01810	,363	-20456,1093	5126,0936
		45,00	-40662,92700*	4994,68904	,000	-54584,7667	-26741,0873

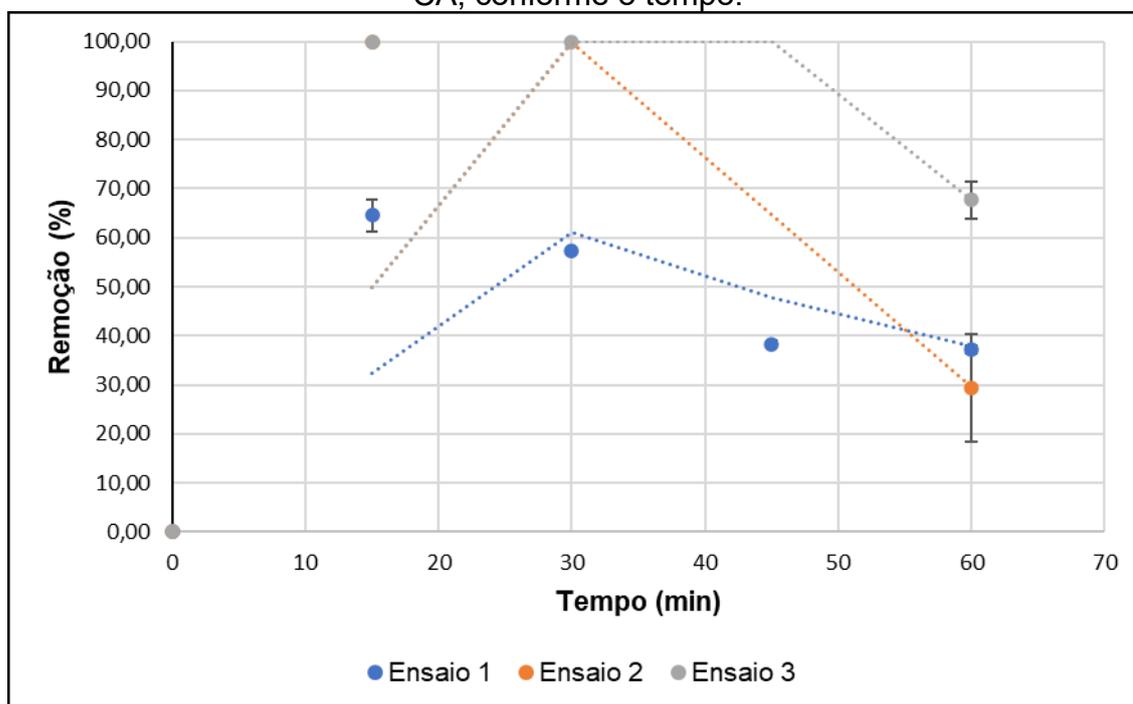
*. A diferença média é significativa no nível 0.05.

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme pode ser notado na Tabela 23, o tempo de 45 minutos apresentou diferença significativa com todos os outros tempos. Isso se deve ao fato de que neste tempo houve também a dessorção do bisfenol-A. Entre os tempos de 15 e 30 minutos não houve diferença significativa. Avaliando os gráficos e os dados estatísticos foi possível verificar que o t30 é o tempo ótimo antes da saturação do bioissorvente CB.

A Figura 28 encontra-se os dados da curva com o percentual de remoção do bisfenol-A, utilizando o adsorvente CA, ao longo do tempo.

Figura 28 – Curva do percentual de remoção de bisfenol-A, utilizando o adsorvente CA, conforme o tempo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Mesmo que para a escolha do tempo ótimo utilizou-se os dados obtidos para o bioadsorvente CB, que é o adsorvente de interesse deste trabalho, observa-se através da Figura 28 que o adsorvente CA também teve valores de remoção do bisfenol-A altos para o tempo de 30 minutos. Após este tempo, há um decréscimo no percentual de remoção do bisfenol-A, sendo que, se fosse considerado o adsorvente CA na análise do tempo ótimo, os 30 minutos seriam os melhores para este caso também.

Realizou-se também a avaliação estatística da comparação dos tempos para o adsorvente CA com aplicação do teste ANOVA e o teste Tukey. A Tabela 24 apresenta os dados estatísticos obtidos comparando os tempos para os ensaios de cinética do adsorvente CA.

Tabela 24 – Dados estatísticos obtidos para o teste ANOVA e teste Tukey comparando os tempos para os ensaios de cinética do adsorvente CA.

	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Entre Grupos	2631687770,050	2	1315843885,025	18,325	,000
Nos grupos	933489914,616	13	71806916,509		
Total	3565177684,666	15			

(I) Tempo		Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig.	95%		
					Limite inferior	Limite superior	
Tukey HSD	15,00	30,00	31,56524	5847,54391	1,000	-15408,5068	15471,6373
		60,00	-26481,71476*	4714,44062	,000	-38929,8988	-14033,5307
	30,00	15,00	-31,56524	5847,54391	1,000	-15471,6373	15408,5068
		60,00	-26513,28000*	5991,94945	,002	-42334,6458	-10691,9142
	60,00	15,00	26481,71476*	4714,44062	,000	14033,5307	38929,8988
		30,00	26513,28000*	5991,94945	,002	10691,9142	42334,6458

*. A diferença média é significativa no nível 0.05.

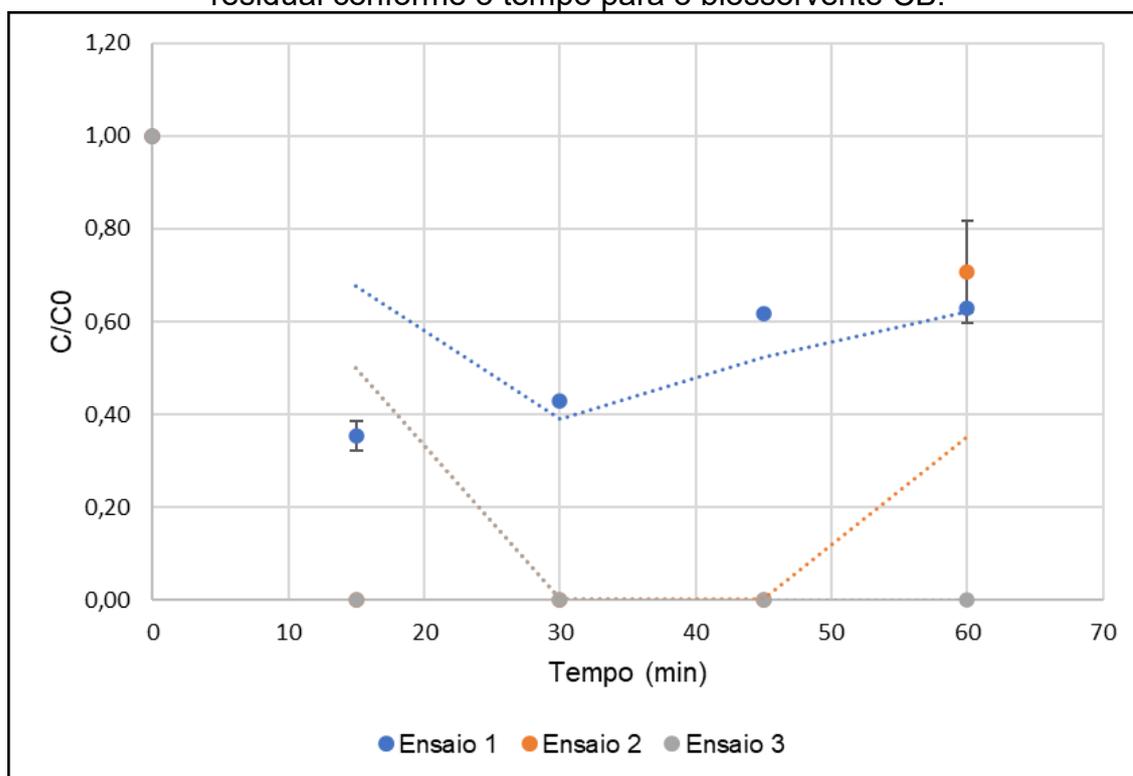
Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se com a Tabela 24 que os tempos 15 e 30 minutos não tem diferença significativa entre si. O tempo de 60 minutos apresenta diferença significativa tanto com 15 quanto com 30 minutos. Avaliando através do gráfico e estatisticamente, o t30 continua sendo o tempo mais viável no processo de adsorção.

4.2.5.2 Cinética de adsorção

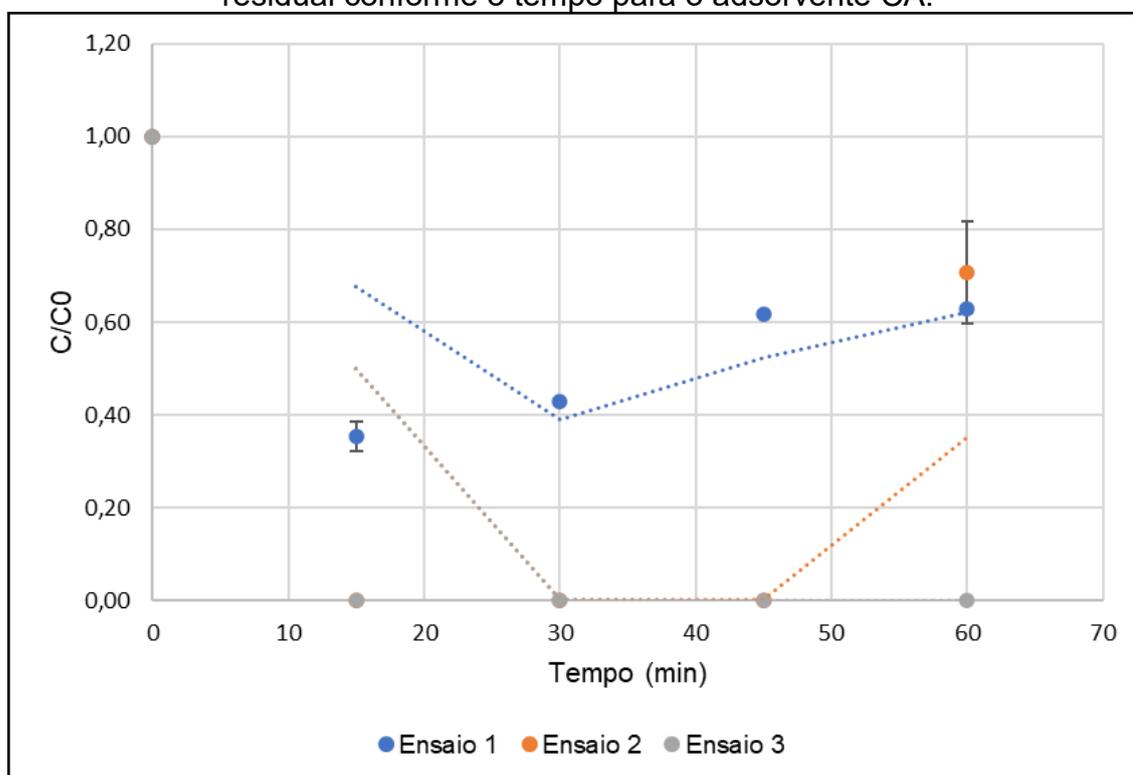
As Figuras 29 e 30 apresentam as curvas da Cinética de Adsorção para o bisfenol-A, indicando a concentração residual de BPA ao longo do tempo para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Figura 29 – Curva da Cinética de Adsorção para o bisfenol-A, em concentração residual conforme o tempo para o biossorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 30 – Curva da Cinética de Adsorção para o bisfenol-A, em concentração residual conforme o tempo para o adsorvente CA.

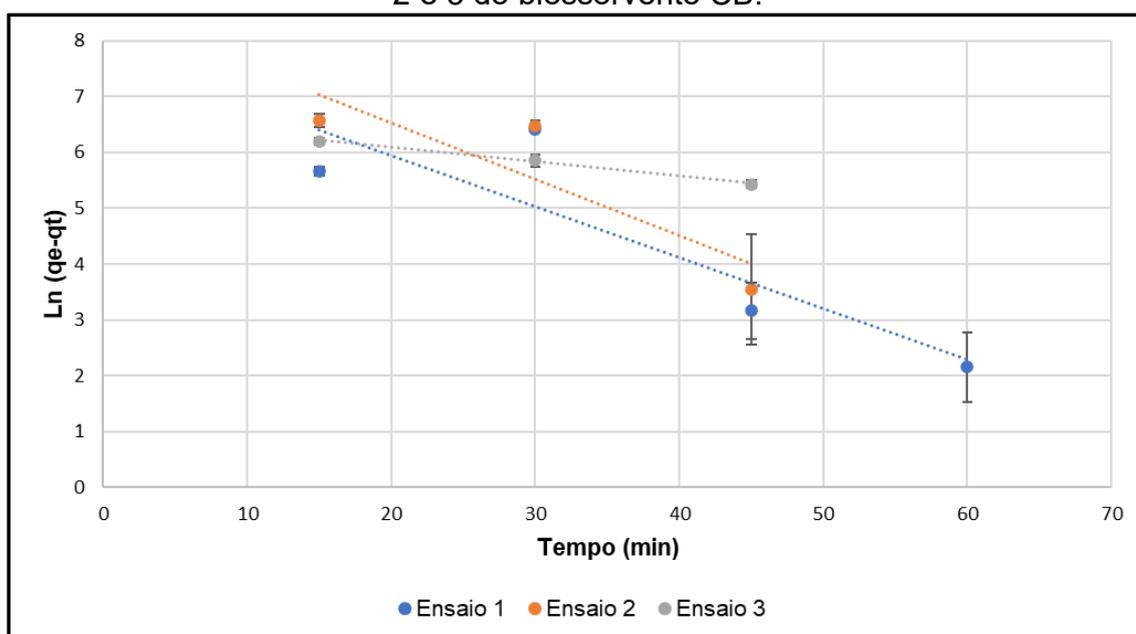


Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme pode-se observar através da avaliação das Figuras 29 e 30, os dois adsorventes tiveram comportamento semelhante em suas curvas. Pelo gráfico das Figuras pode-se confirmar que o tempo ótimo do ensaio de adsorção, utilizando os dois adsorventes para a remoção do bisfenol-A, é o t30. Após o tempo ótimo, nota-se que começa a ocorrer o fenômeno de dessorção do bisfenol-A, tanto para a Figura 29, quanto para a Figura 30.

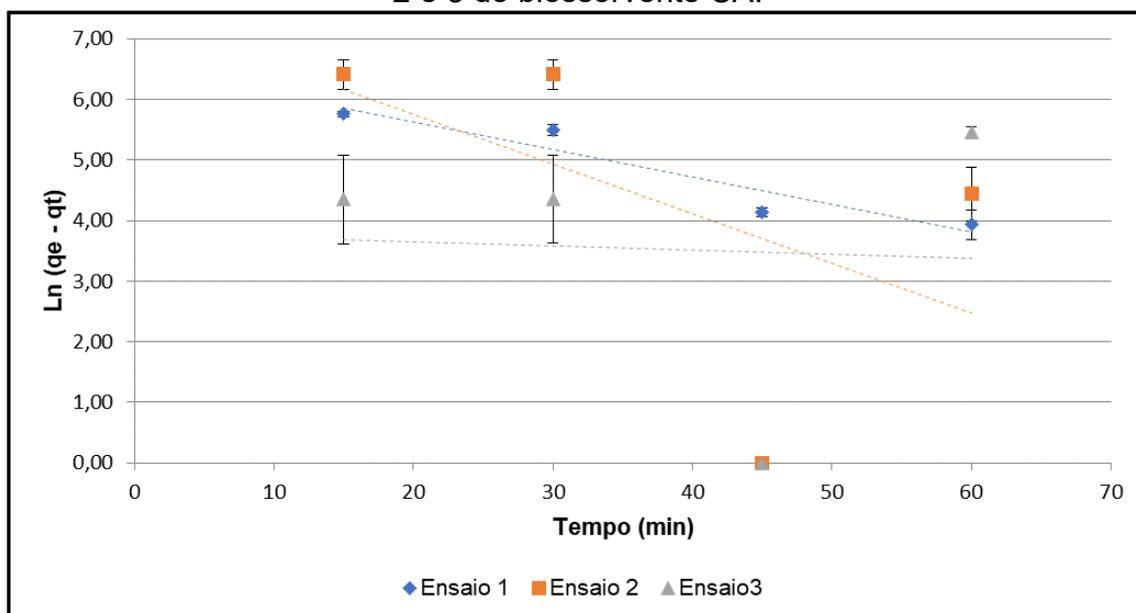
A Figura 31 e a Figura 32 apresentam as curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-primeira ordem dos ensaios 1, 2 e 3 para o bioissorvente CB e para o bioissorvente CA, respectivamente. Já, a Figura 33 e a Figura 34 apresentam as curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-segunda ordem dos ensaios 1, 2 e 3 para o bioissorvente CB e para o bioissorvente CA, respectivamente.

Figura 31 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-primeira ordem dos ensaios 1, 2 e 3 do bioissorvente CB.



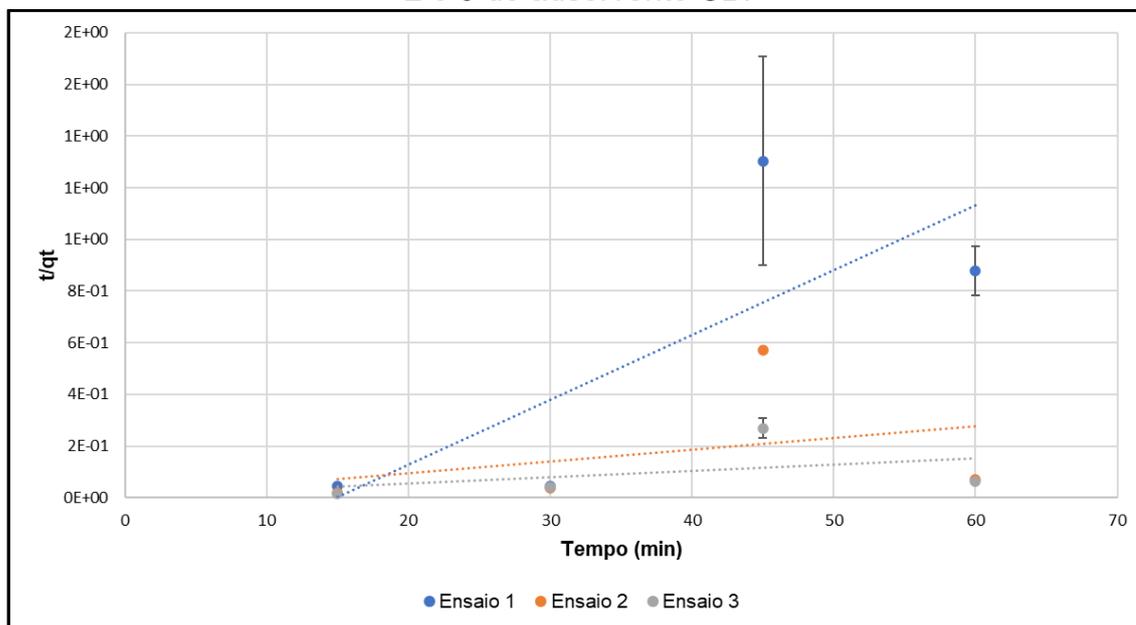
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 32 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-primeira ordem dos ensaios 1, 2 e 3 do bioissorvente CA.



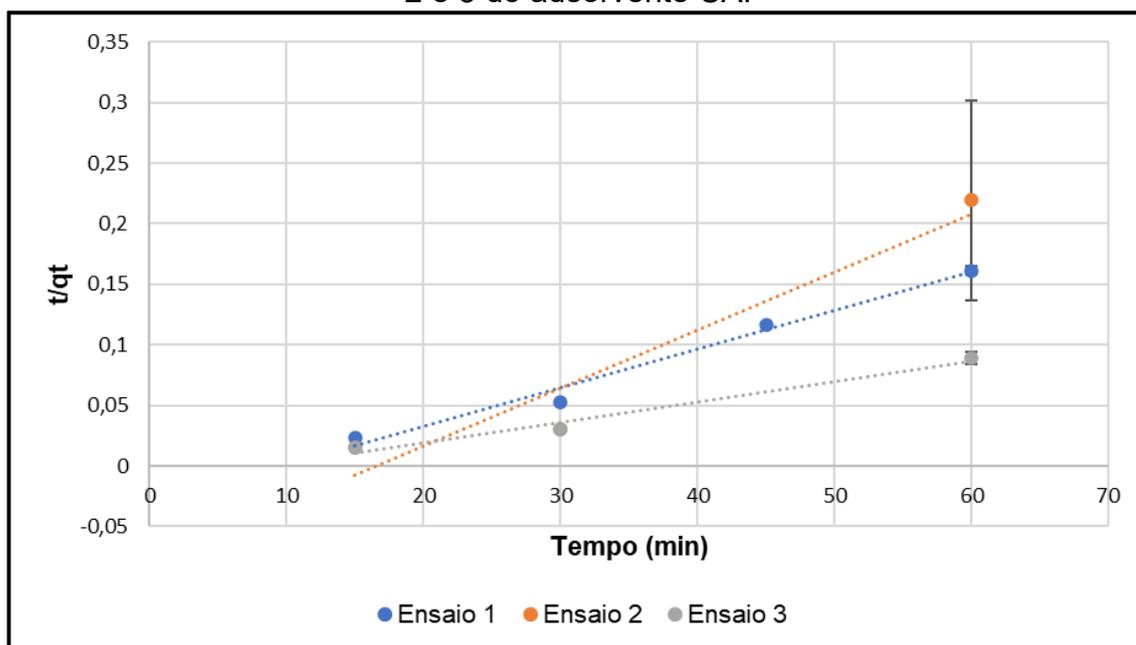
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 33 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-segunda ordem dos ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 34 – Curvas obtidas para o Modelo de Pseudo-segunda ordem dos ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através das Figuras 31 e 33 é possível observar que para o biossorvente CB, o modelo que melhor se adaptou aos dados linearizados foi o de Pseudo-primeira ordem. Para o adsorvente CA, observando as Figuras 32 e 34, o modelo que melhor descreve os dados experimentais linearizados é o modelo de Pseudo-segunda ordem.

As Tabelas 25 e 26 apresentam os parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão linear para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Tabela 25 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão linear para o biossorvente CB.

Modelo	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	1	2	3	1	2	3
qe (ng/g)	50,99 ±	28,36 ±	20,47 ±	0,00 ±	0,00 ±	0,00 ±
	13,55	30,36	18,35	0,00	0,00	0,00
k1 (min ⁻¹)	0,0917 ±	0,0184 ±	0,0016 ±	-	-	-
	0,0294	0,0153	0,0017			
k2 (g/ng.min)	-	-	-	0,0181 ±	0,0023 ±	0,0024 ±
				0,0143	0,0019	0,0004
ERRSQ	466237	1952363	2160710	564018	2084802	2267771
X ²	857,01	2342,24	2597,04	1107,96	2537,56	2755,80
REMQ	170,70	349,31	367,48	187,75	360,97	376,47
R ²	0,7779	0,7765	0,9965	0,5971	0,1112	0,1709

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 26 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão linear para o adsorvente CA.

Modelo	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	1	2	3	1	2	3
qe (ng/g)	264,00 ±	174,58 ±	682,54 ±	0,00 ±	0,00 ±	0,00 ±0,00
	66,00	111,71	176,15	0,00	0,00	
k1 (min ⁻¹)	0,0415 ±	0,0164 ±	0,0437 ±	-	-	-
	0,0033	0,0075	0,0060			
k2 (g/ng.min)	-	-	-	0,0032 ±	0,0048 ±	0,0017 ±
				0,0001	0,0019	0,0001
ERRSQ	340529	1536669	452633	1031977	2078942	2452947
X ²	557,30	1545,26	466,49	1975,14	2290,33	2674,21
REMQ	145,88	309,90	168,19	253,96	360,46	391,54
R ²	0,9004	0,2771	0,0030	0,9818	0,9301	0,9806

Fonte: Elaborado pela autora.

O valor de qe apresenta a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio. Mostra-se desejável ter um valor maior de qe, uma vez que este é diretamente proporcional à capacidade de adsorção. Quanto maior o qe, melhor ocorre o processo de adsorção.

Os valores encontrados de q_e para o biossorvente CB foram menores em comparação ao adsorvente CA para o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem, já para o modelo de pseudo-segunda ordem os valores foram semelhantes. Já, comparando com a literatura, os valores encontrados no presente trabalho mostraram-se menores do que os encontrados no estudo de Sallet *et al.* (2017) que encontraram valor de 15,97 mg/g no modelo de pseudo-primeira ordem e 6,132 mg/g no modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção de azul de metileno utilizando a casca de banana seca e moída. Paniagua, Costa e Coelho (2021) encontraram valor de 0,0030734 mg/g no modelo de pseudo-primeira ordem e 0,0048216 mg/g no modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção de selênio utilizando casca de banana natural.

Através da análise da Tabela 25 pode-se confirmar que os dados experimentais do biossorvente CB ajustaram-se de melhor forma pelo modelo de pseudo-primeira ordem, uma vez que os valores das funções de erro ERRSQ, X^2 e REMQ foram menores para este modelo em comparação com os valores do modelo de pseudo-segunda ordem. Em relação aos dados que constam na Tabela 26 observa-se que os valores das funções de erro ERRSQ, X^2 e REMQ do modelo de pseudo-primeira ordem foram menores em comparação ao modelo de pseudo-segunda ordem para os dados experimentais do adsorvente CA demonstrando que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-primeira ordem. Fonseca (2020) encontrou em seu trabalho que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos para o processo de adsorção utilizando a farinha da casca de banana na remoção de cromo hexavalente. Silva (2014) encontrou modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a adsorção de chumbo (II) utilizando a farinha da casca de banana. Neste sentido, observa-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados depende do tipo de ensaio de adsorção, adsorvente e adsorvato, podendo haver variações de um processo de adsorção para o outro.

Fonseca (2020) encontrou valores da constante k_1 do modelo de pseudo-primeira ordem de $0,011 \text{ min}^{-1}$ para a remoção de cromo hexavalente utilizando a farinha da casca de banana. Paniagua, Costa e Coelho (2021) encontraram valores da constante k_1 do modelo de pseudo-primeira ordem de $0,0285 \text{ min}^{-1}$ para a remoção de selênio utilizando a casca de banana natural. Sallet *et al.* (2017) encontraram valores da constante k_1 do modelo de pseudo-primeira ordem de $0,173 \text{ min}^{-1}$ para a remoção de azul de metileno utilizando casca de banana seca e moída.

Os três ensaios de adsorção para os dois adsorventes realizados no presente trabalho apresentaram valores da constante k_1 do modelo de pseudo-primeira ordem menores do que os encontrados em outros estudos.

Os três ensaios de adsorção para os adsorventes CB e CA realizados no presente trabalho apresentaram valores da constante k_2 do modelo de pseudo-segunda ordem menores do que os encontrados em outros estudos como os de Paniagua, Costa e Coelho (2021) (0,0023 g/mg.min - remoção de selênio com casca de banana natural, os de Fonseca (2020) (0,436 g/mg.min - remoção de cromo hexavalente com o uso da farinha da casca de banana e os de Sallet et al., (2017) (0,015 g/mg.min - remoção de azul de metileno utilizando a casca de banana seca e moída).

As Tabelas 27 e 28 apresentam os parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a Regressão Não Linear para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Tabela 27 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão não linear para o biossorvente CB.

Modelo	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	1	2	3	1	2	3
Ensaio						
qe (ng/g)	56,24 ± 12,63	112,01 ± 112,65	404,97 ± 64,29	56,24 ± 12,63	112,01 ± 112,65	404,97 ± 64,29
k₁ (min⁻¹)	0,7366 ± 0,1568	0,7826 ± 0,0045	0,6160 ± 0,0562	-	-	-
k₂ (g/ng.min)	-	-	-	3,6733 ± 0,0152	3,6250 ± 0,0212	3,6300 ± 0,0141
ERRSQ	0,0000	0,0000	0,0043	0,0014	0,0010	0,0010
X²	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
REMQ	0,0015	0,0004	0,0164	0,0093	0,0077	0,0077
R²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 28 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Cinética utilizando a regressão não linear para o bioissorvente CA.

Modelo	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	Ensaio	1	2	3	1	2
qe (ng/g)	359,38 ± 6,28	382,79 ± 112,26	910,97 ± 44,26	359,38 ± 6,28	382,79 ± 112,26	910,97 ± 44,26
k₁ (min⁻¹)	0,9333 ± 0,0152	0,7600 ± 0,0141	0,9750 ± 0,0070	-	-	-
k₂ (g/ng.min)	-	-	-	4,1533 ± 0,0802	4,4150 ± 0,0353	4,1150 ± 0,0494
ERRSQ	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,0006	0,0007
X²	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
REMQ	0,0000	0,0000	0,0001	0,0082	0,0063	0,0068
R²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Fonte: Elaborado pela autora.

Através das Tabelas 27 e 28 pode-se observar que a regressão não linear apresentou os resultados mais precisos, pois apresentou valores de R² próximos a 1 e valores de funções de erros menores em comparação com a regressão linear. Vários estudos apresentam que a linearização dos modelos de cinética resulta em erros estruturais, como a distribuição de erros, como apresentado no trabalho de Fonseca (2020). Assim como concluído no estudo de Fonseca (2020), no presente trabalho também foi possível observar que os valores de funções de erro para as regressões não lineares foram bem menores e R² foi bem próximo a 1, em comparação com as regressões lineares. Através dos valores de funções de erro e R² apresentados nas Tabelas 27 e 28 pode-se definir que os dois modelos se ajustaram satisfatoriamente aos dados, mas o que melhor se ajustou foi o de pseudo-primeira ordem.

A quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (qe) para a regressão linear e não linear foi semelhante para os dois modelos e os dois tipos de adsorventes, não havendo grandes diferenças de valores. Os valores de qe tanto na regressão linear e não linear ficaram mais baixos em relação a outros estudos e isto pode ter ocorrido devido ao fato de que cada processo de adsorção é caracterizado de uma forma diferente, dependendo de seu adsorvente, adsorvato, entre outros.

Os valores encontrados para as constantes k₁ e k₂ da regressão não linear dos modelos de cinética pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem,

respectivamente, foram maiores do que os apresentados pela regressão linear. Mesmo assim, continuaram abaixo do que outros estudos encontraram.

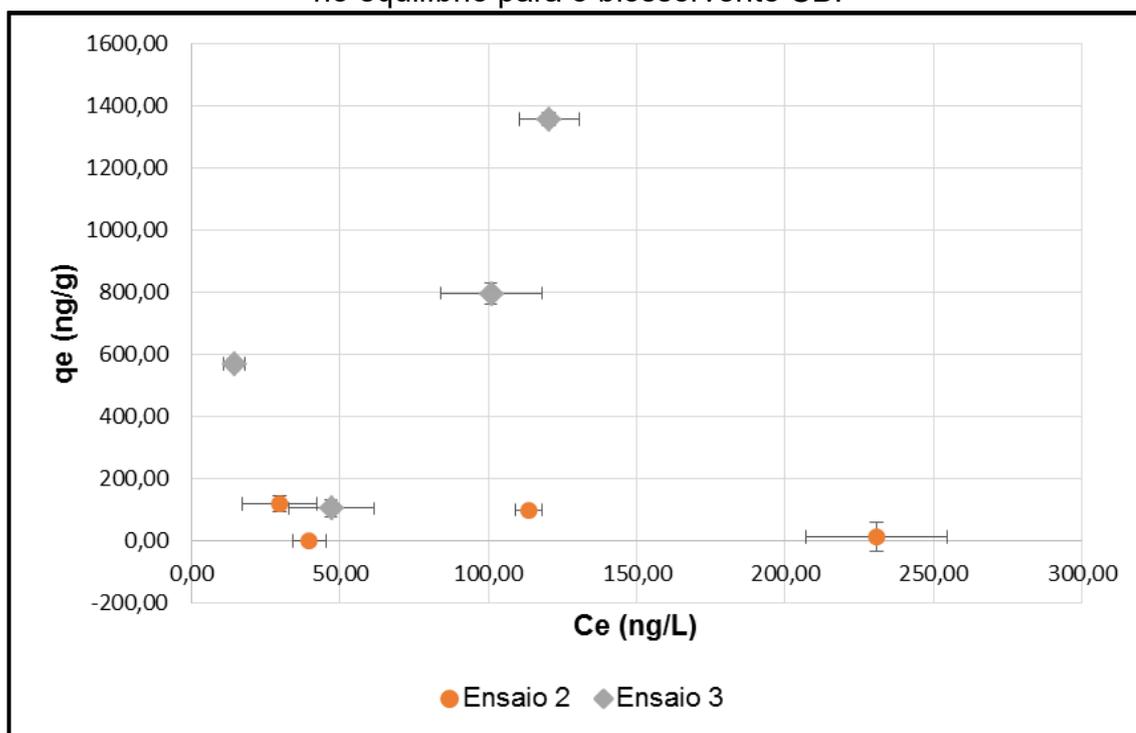
O fato de os valores encontrados no presente trabalho divergirem do encontrado na literatura possivelmente associam-se às características de cada processo de adsorção. Outra justificativa associa-se à leitura das concentrações de bisfenol-A no equipamento CLAE, que pode causar vários erros no processo dependendo da forma como o equipamento é manipulado, limpezas realizadas, entre outros.

4.2.6 Influência da Concentração inicial do efluente sintético de BPA

4.2.6.1 Concentração inicial de bisfenol-A ótima

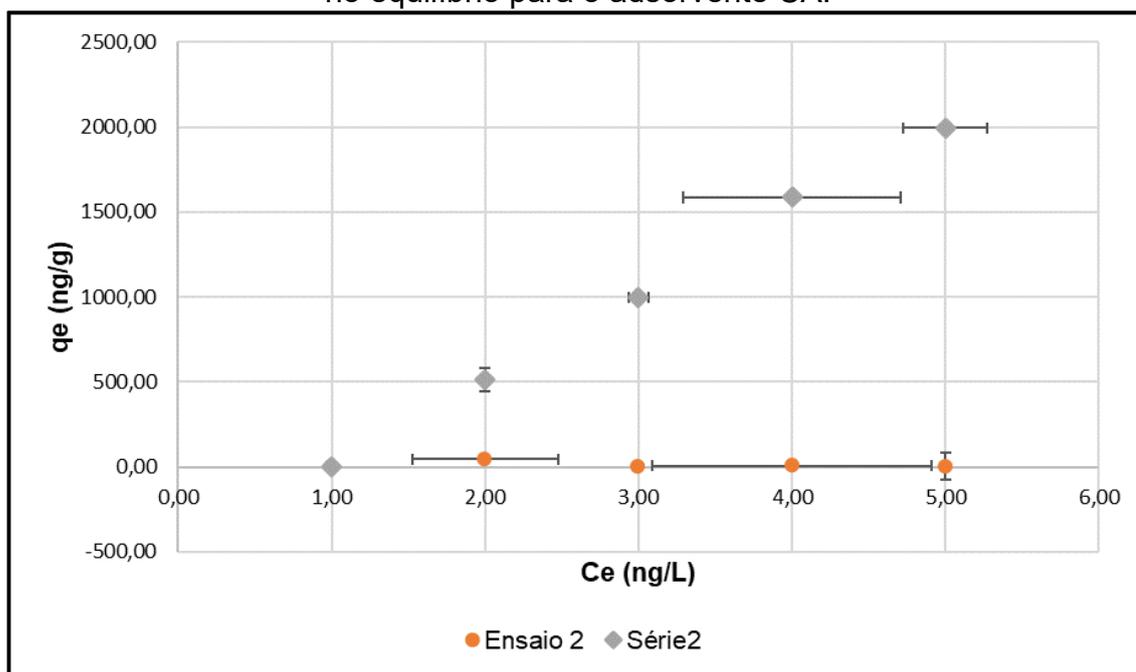
A Figura 35 apresenta a curva da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio pela concentração no equilíbrio para o bioissorvente CB e, a Figura 36 apresenta a curva da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio pela concentração no equilíbrio para o adsorvente CA.

Figura 35 – Curva da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio pela concentração no equilíbrio para o bioissorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 36 – Curva da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio pela concentração no equilíbrio para o adsorvente CA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme se observa nas Figuras 35 e 36, as curvas $q_e \times C_e$ para os adsorventes não apresentam comportamento favorável, nem apresentam formas semelhantes à classificação de Nascimento *et al.*, (2014), conforme Figura 11. Isto pode ter ocorrido por vários fatores como, a dificuldade na leitura cromatográfica da concentração das amostras. Para a verificação correta desta curva para o processo de adsorção do presente trabalho é necessário à realização de mais experimentos verificando se o método de quantificação do bisfenol-A é viável e satisfatório para as análises realizadas.

A Figura 37 traz os resultados dos testes estatísticos aplicados para a variação da concentração inicial do adsorvato no tempo t_{30} para o bioadsorvente CB.

Figura 37 – Testes estatísticos ANOVA e Tuckey para a variação da concentração inicial do adsorvato no tempo t30 para o biossorvente CB.

	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Entre Grupos	568597065,947	4	142149266,487	2,838	,040
Nos grupos	1653157006,809	33	50095666,873		
Total	2221754072,756	37			

(I) Concentração	Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig.	95%			
				Limite inferior	Limite superior		
Tukey HSD	100,00	300,00	-1452,73000	4086,38662	,996	-13239,1621	10333,7021
		500,00	465,81048	3453,62704	1,000	-9495,5428	10427,1637
		800,00	2825,79333	4086,38662	,957	-8960,6388	14612,2255
		1000,00	10525,66167	4086,38662	,098	-1260,7705	22312,0938
	300,00	100,00	1452,73000	4086,38662	,996	-10333,7021	13239,1621
		500,00	1918,54048	3453,62704	,980	-8042,8128	11879,8937
		800,00	4278,52333	4086,38662	,832	-7507,9088	16064,9555
		1000,00	11978,39167*	4086,38662	,045	191,9595	23764,8238
	500,00	100,00	-465,81048	3453,62704	1,000	-10427,1637	9495,5428
		300,00	-1918,54048	3453,62704	,980	-11879,8937	8042,8128
		800,00	2359,98286	3453,62704	,959	-7601,3704	12321,3361
		1000,00	10059,85119*	3453,62704	,047	98,4979	20021,2044
	800,00	100,00	-2825,79333	4086,38662	,957	-14612,2255	8960,6388
		300,00	-4278,52333	4086,38662	,832	-16064,9555	7507,9088
		500,00	-2359,98286	3453,62704	,959	-12321,3361	7601,3704
		1000,00	7699,86833	4086,38662	,345	-4086,5638	19486,3005
1000,00	100,00	-10525,66167	4086,38662	,098	-22312,0938	1260,7705	
	300,00	-11978,39167*	4086,38662	,045	-23764,8238	-191,9595	
	500,00	-10059,85119*	3453,62704	,047	-20021,2044	-98,4979	
	800,00	-7699,86833	4086,38662	,345	-19486,3005	4086,5638	

*. A diferença média é significativa no nível 0.05.

Fonte: Elaborado pela autora.

Observando-se os dados do teste ANOVA na Figura 37 verifica-se que houve diferenças significativas entre as concentrações de bisfenol-A para os ensaios de adsorção do biossorvente CB. Na análise dos dados obtidos com aplicação do teste Tuckey foi possível verificar que houve diferença significativa entre as concentrações de 300 e 1000 ng/L e diferença significativa também entre as concentrações de 500 e 1000 ng/L. Como não há diferença significativa entre as concentrações de 500 e 800 ng/l e nem nas concentrações de 800 e 1000 ng/L, pode-se concluir que a concentração inicial ótima de BPA para este ensaio de adsorção, utilizando o biossorvente CB, é de 500 ng/L. A partir da concentração de 500 ng/L, o processo

de adsorção se comportou igualmente para as demais concentrações superiores, não apresentando diferenças significativas.

A Figura 38 mostra os testes estatísticos ANOVA e Tuckey para a variação da concentração inicial do adsorvato no tempo t30 para o adsorvente CA.

Figura 38 – Testes estatísticos de ANOVA e teste de Tuckey para a variação da concentração inicial do adsorvato no tempo t30 para o adsorvente CA.

	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.		
Entre Grupos	279910099,382	3	93303366,461	2,605	,085		
Nos grupos	608807802,779	17	35812223,693				
Total	888717902,161	20					

(I) Concentração		Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig.	95%		
					Limite inferior	Limite superior	
Tukey HSD	300,00	500,00	8134,70000	4231,56140	,256	-3893,7608	20163,1608
		800,00	5893,65667	3455,05541	,351	-3927,5405	15714,8538
		1000,00	-1107,34333	3455,05541	,988	-10928,5405	8713,8538
	500,00	300,00	-8134,70000	4231,56140	,256	-20163,1608	3893,7608
		800,00	-2241,04333	4231,56140	,951	-14269,5042	9787,4175
		1000,00	-9242,04333	4231,56140	,168	-21270,5042	2786,4175
	800,00	300,00	-5893,65667	3455,05541	,351	-15714,8538	3927,5405
		500,00	2241,04333	4231,56140	,951	-9787,4175	14269,5042
		1000,00	-7001,00000	3455,05541	,217	-16822,1971	2820,1971
1000,00	300,00	1107,34333	3455,05541	,988	-8713,8538	10928,5405	
	500,00	9242,04333	4231,56140	,168	-2786,4175	21270,5042	
	800,00	7001,00000	3455,05541	,217	-2820,1971	16822,1971	

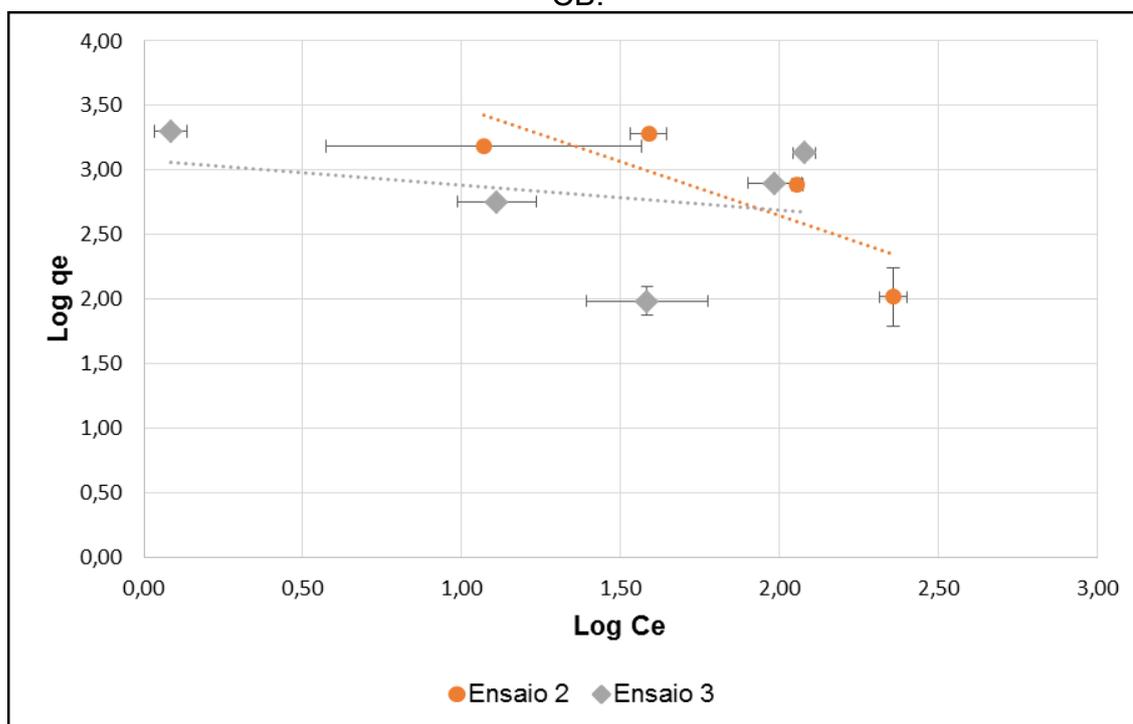
Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme se pode observar na Figura 38 através dos resultados estatísticos obtidos, as concentrações iniciais de bisfenol-A não apresentaram diferenças significativas entre si. Isso mostra que para qualquer concentração, o comportamento do processo de adsorção será igual, não havendo diferenças significativas.

4.2.6.2 Isotermas de adsorção

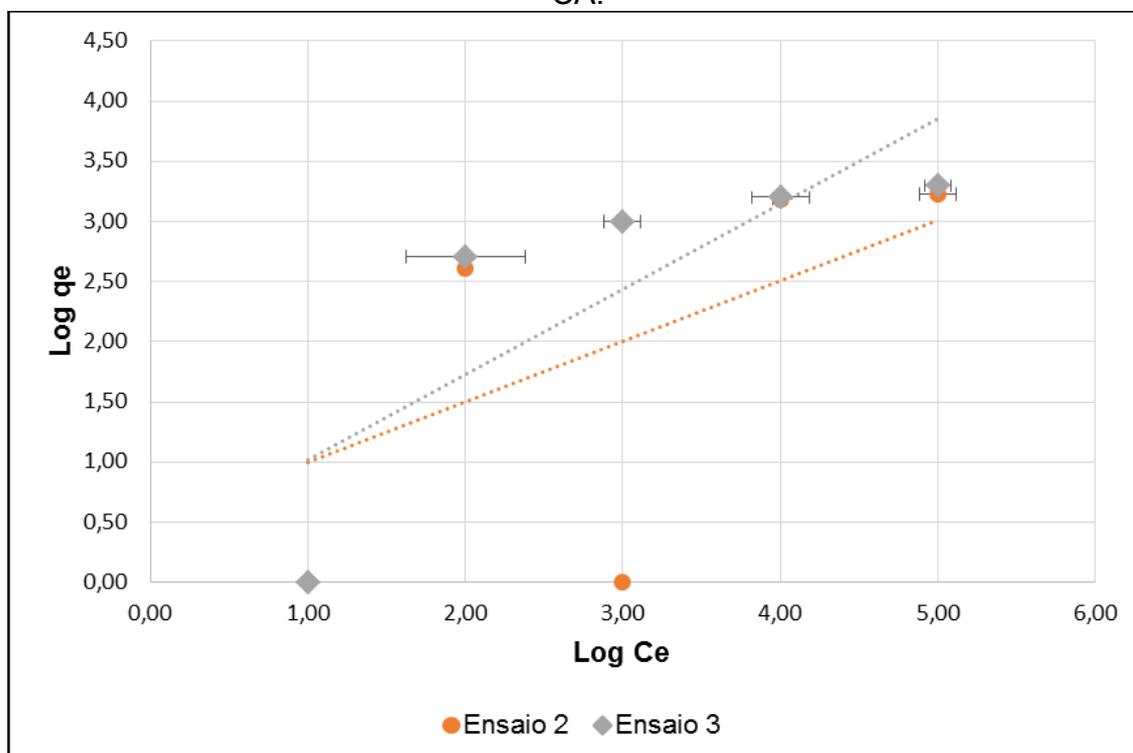
As Figuras 39 e 40 apresentam a curva de ajuste aos dados do Modelo de Freundlich para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Figura 39 - Curva de ajuste aos dados do Modelo de Freundlich para o biossorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

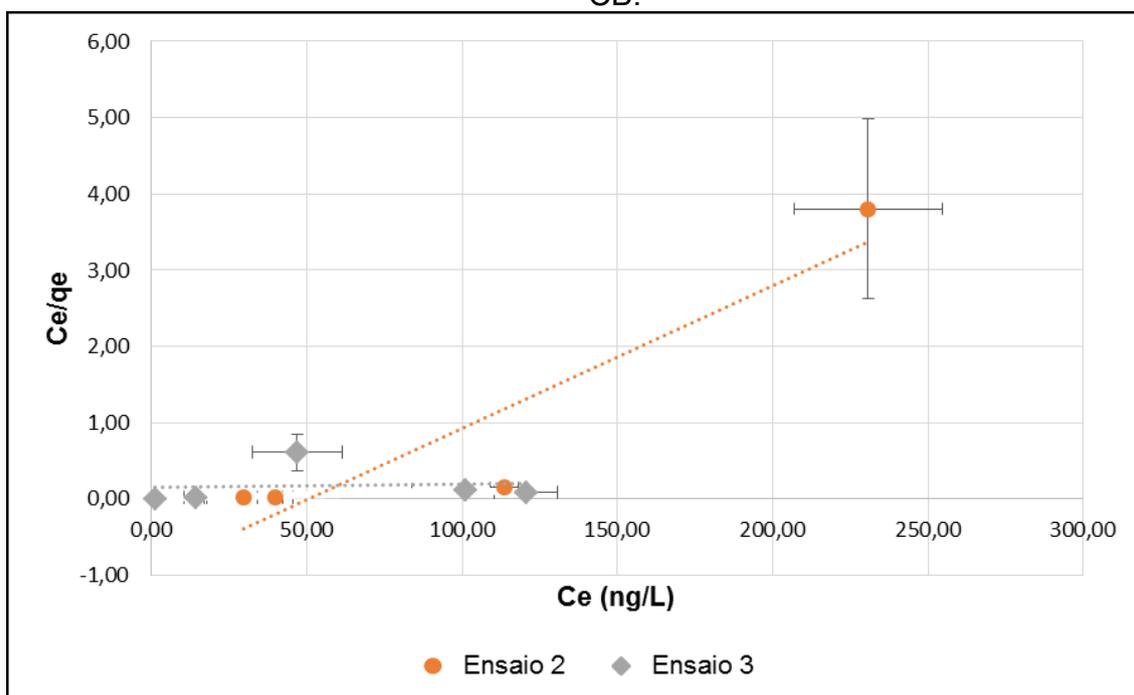
Figura 40 – Curva de ajuste aos dados do Modelo de Freundlich para o adsorvente CA.



Fonte: Elaborado pela autora.

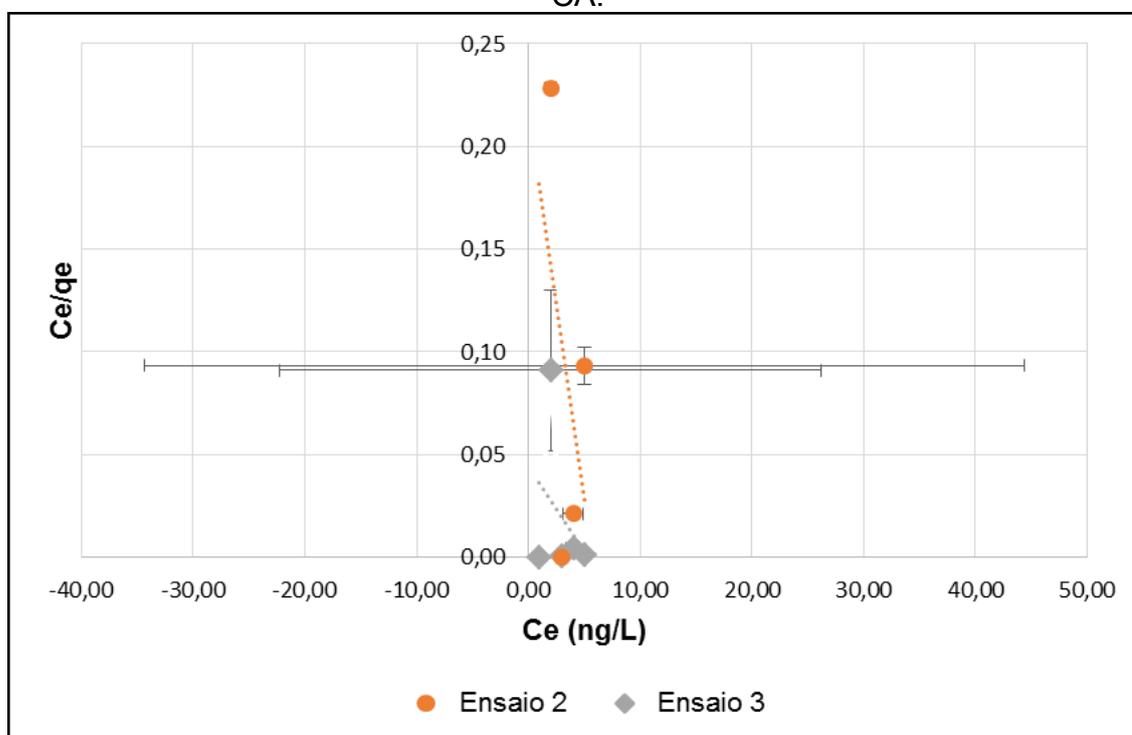
As Figuras 41 e 42 apresentam a curva de ajuste aos dados do Modelo de Langmuir para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Figura 41 – Curva de ajuste aos dados do Modelo de Langmuir para o bioissorvente CB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 42 – Curva de ajuste aos dados do Modelo de Langmuir para o adsorvente CA.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através das Figuras 39, 40, 41 e 42, pode-se observar que o modelo de Isotermas de Adsorção que melhor se ajustou aos dados para os dois adsorventes

foi o de Freundlich. Fonseca (2020) também encontrou o modelo de Freundlich como o que melhor se ajustou aos dados para as Isotermas de Adsorção de remoção de cromo hexavalente, utilizando a farinha da casca de banana. O modelo de Freundlich assume que há a existência de uma estrutura em multicamadas e prevê a distribuição exponencial de vários sítios ativos com energias diferentes.

As Tabelas 29 e 30 apresentam os parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão linear para o bioissorvente CB.

Tabela 29 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão linear para o bioissorvente CB.

Modelo	Freundlich		Langmuir	
	Ensaio	2	3	2
Kf ((ng^{1-1/n}.L^{1/n})/g)	94635,56 ±	1291,48 ±	-	-
	87265,70	334,09		
N	1,29 ± 0,77	7,32 ± 6,07	-	-
1/n	0,94 ± 0,42	0,19 ± 0,11	-	-
KL (L/ng)	-	-	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Qmáx (ng/g)	-	-	120,89 ± 82,47	1402,11 ± 278,72
RL	-	-	0,3134	0,4850
ERRSQ	4,4x10 ¹⁵	3,0x10 ⁷	6172752	4634219
X²	2,6x10 ¹³	1,1x10 ⁵	3872	5308
REMQ	16617875	1378	621,12	538,18
R²	0,6650	0,0943	0,8594	0,0065

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 30 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão linear para o adsorvente CA.

Modelo	Freundlich		Langmuir	
	2	3	2	3
Kf ((ng ^{1-1/n} .L ^{1/n})/g)	2442,54 ±	1462,61 ±	-	-
	1704,99	73,83		
N	15,73 ± 18,35	5,78 ± 0,93	-	-
1/n	0,16 ± 0,15	0,17 ± 0,02	-	-
KL (L/ng)	-	-	0,22 ± 0,34	0,64 ± 0,17
Qmáx (ng/g)	-	-	1149,26 ± 341,01	503,36 ± 50,58
RL	-	-	0,0428	0,0152
ERRSQ	1,3x10 ⁸	5,8x10 ⁶	1,4x10 ⁶	4,9x10 ⁶
X²	2,0x10 ⁵	1,0x10 ⁴	1323	4631
REMQ	2927,01	603,96	305,54	557,79
R²	0,1796	0,6571	0,2314	0,1094

Fonte: Elaborado pela autora.

Pelas curvas de Isotermas de Adsorção definiu-se que o melhor modelo que se ajustou aos dados foi o de Freundlich, mas conforme se pode observar pelas funções de erro, Tabelas 29 e 30, os menores erros estão apresentados para o modelo de Langmuir. Então, pode-se dizer que os dois modelos se ajustaram aos dados experimentais, mas o modelo de Freundlich que foi obtido pelo gráfico linearizado dos modelos é o que se ajustou de melhor forma para este processo de adsorção.

O coeficiente Kf do modelo de Freundlich apresentou valores próximos para o ensaio de adsorção 3 do bioadsorvente CB e os ensaios 2 e 3 do adsorvente CA, conforme apresenta-se nas Tabelas 29 e 30. Comparando com a literatura, o valor encontrado de Kf no presente trabalho para os dois adsorventes apresentaram-se mais baixos, como o estudo de Santos (2020) encontrou valor de Kf de 7,214 (mg^{1-(1/n)}.L^(1/n))/g para a remoção do chumbo utilizando o carvão ativado a partir da casca de banana, o estudo de Fonseca (2020) encontrou valor de Kf de 1,00 (mg^{1-(1/n)}.L^(1/n))/g para a remoção de cromo hexavalente utilizando a farinha da casca de banana.

O parâmetro n é um valor empírico que se relaciona com a intensidade da adsorção. Ele tem valores diferentes para os 3 ensaios realizados, conforme se

pode observar nas Tabelas 29 e 30. Fonseca (2020) encontrou valor de n de 1,43 para a adsorção de cromo hexavalente utilizando o adsorvente de farinha da casca de banana, já Santos (2020) encontrou valor de n de 0,054 para a adsorção de chumbo utilizando como adsorvente o carvão ativado a partir da casca de banana. Os valores obtidos no presente trabalho mostram-se semelhantes aos encontrados na literatura.

Muito utilizado em estudos é o parâmetro $1/n$ para verificar se o ensaio de adsorção para o modelo de Freundlich é favorável ou desfavorável. Sabe-se que a constante $1/n$ relaciona a heterogeneidade da superfície, sendo um valor que deve permanecer entre 0 e 1 para mostrar-se favorável. Quanto mais próximo de 0, a constante $1/n$, mostra-se que a superfície do material tem mais heterogeneidade. Se o parâmetro $1/n$ estiver fora da faixa de 0 e 1 a adsorção mostra-se desfavorável (GONÇALVES *et al.*, 2013). A constante $1/n$ para o ensaio 2 do biossorvente CB apresentou-se mais próximo a 1 e os demais ensaios (ensaio 3 do biossorvente CB e ensaios 2 e 3 do adsorvente CA) apresentaram-se mais próximos a 0. Todos os ensaios apresentaram valores de $1/n$ entre 0 e 1 podendo ser considerados ensaios de adsorção favoráveis.

A constante K_L para o modelo de Langmuir teve como maiores valores os ensaios realizados com o adsorvente CA em comparação aos realizados com o biossorvente CB. Fonseca (2020) encontrou valor de K_L para a remoção de cromo hexavalente, utilizando como adsorvente a farinha da casca de banana, de 0,04 L/mg. Santos (2020) encontrou valor de K_L para a remoção de chumbo, utilizando como adsorvente o carvão ativado a partir da casca de banana, de $1,11 \times 10^{-4}$ L/mg. Os valores encontrados na literatura mostram-se mais altos do que os encontrados no presente trabalho.

O valor de $Q_{\text{máx}}$ indica a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes, sendo que eles tiveram valores próximos para os dois adsorventes conforme pode-se observar nas Tabelas 29 e 30. Entre si, os valores dos ensaios 2 e 3 para cada adsorvente diferem-se um pouco, mas em comparação entre os adsorventes, pode-se dizer que os valores se assemelham. Os valores de $Q_{\text{máx}}$ para os adsorventes mostraram-se baixos em comparação com a literatura. Para o estudo de Santos (2020) foi encontrado um valor de $Q_{\text{máx}}$ igual a 252,37 mg/g para a remoção de chumbo utilizando carvão ativado a partir da casca de banana. Para o estudo de

Fonseca (2020) foi encontrado um valor de 5,03 mg/g para a remoção de cromo hexavalente utilizando farinha da casca de banana.

Um parâmetro para avaliar o processo de adsorção, dizendo se o mesmo é favorável ou não, para o modelo de Langmuir é o RL. Valores de RL entre 0 e 1 indicam que a adsorção é favorável, se houver algum outro valor de RL fora deste limite, a adsorção é desfavorável. Conforme apresentado nas Tabelas 29 e 30, os valores de RL para os adsorventes estiveram entre o intervalo de 0 a 1, estando mais próximos de 0. Isto indica que a adsorção para os dois adsorventes apresenta processo favorável.

As Tabelas 31 e 32 apresentam os parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão não linear para os adsorventes CB e CA, respectivamente.

Tabela 31 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão não linear para o bioissorvente CB.

Modelo	Freundlich		Langmuir	
Ensaio	2	3	2	3
Kf ((ng^{1-1/n}.L^{1/n})/g)	0,99 ± 0,00	0,99 ± 0,00	-	-
n	0,99 ± 0,00	0,99 ± 0,00	-	-
1/n	1,00 ± 0,00	1,00 ± 0,00	-	-
KL (L/ng)	-	-	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Qmáx (ng/g)	-	-	2673,89 ± 632,51	1266,27 ± 83,63
RL	-	-	0,9600	0,9207
ERRSQ	0,0377	0,0377	108,8058	33,9417
X²	0,0001	0,0000	0,4847	0,1333
REMQ	0,0485	0,0152	2,6077	1,4564
R²	0,9999	0,9999	0,9998	0,9999

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 32 – Parâmetros obtidos para os Modelos de Isotermas utilizando a regressão não linear para o adsorvente CA.

Modelo	Freundlich		Langmuir	
Ensaio	2	3	2	3
Kf ((ng ^{1-1/n} .L ^{1/n})/g)	1,00 ± 0,00	0,99 ± 0,00	-	-
n	0,99 ± 0,00	0,99 ± 0,00	-	-
1/n	1,00 ± 0,00	1,00 ± 0,00	-	-
KL (L/ng)	-	-	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Qmáx (ng/g)	-	-	3325,01 ± 325,34	871,79 ± 426,28
RL	-	-	0,9694	0,8771
ERRSQ	0,7175	0,0221	12,1429	0,8194
X²	0,0000	0,0000	0,0179	0,0005
REMQ	0,2117	0,0371	0,8711	0,2262
R²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Fonte: Elaborado pela autora.

Como pode-se observar pelos valores das funções de erro apresentadas nas Tabelas 31 e 32 para os adsorventes e os valores de R², os modelos ficaram mais bem ajustados com a regressão não linear em comparação com a linear. Pelos valores observados, os que têm menores valores de funções de erro é o Modelo de Freundlich para os dois adsorventes. Através disso, nota-se que os dados experimentais para os adsorventes CB e CA se ajustaram satisfatoriamente ao Modelo de Freundlich, indicando novamente que as características das Isotermas de Adsorção para este processo são por multicamadas, sem a ocorrência de saturação de superfície do adsorvente, com sítios ativos com energias diferentes e há a influência dos sítios ativos próximos, podendo haver a adsorção de mais de uma molécula por sítio ativo.

Observando as Tabelas 31 e 32 percebe-se que os valores de Kf para os adsorventes utilizando regressão não linear são muito mais baixos em comparação aos valores obtidos pela regressão linear. Entre os ensaios (2 e 3) e nos dois adsorventes os valores de Kf foram semelhantes para a regressão não linear, não havendo tantas divergências como foi o caso de regressão linear. Os valores ficaram

abaixo do encontrado pela literatura, como já havia sido concluído para os dados utilizando a regressão linear.

Os valores de n apresentados para a regressão não linear dos dois adsorventes mostram-se muito semelhantes e abaixo do que já foi encontrado para o modelo de regressão linear. A constante $1/n$ continuou entre os limites de 0 a 1, indicando que o processo de adsorção é favorável tanto para a regressão linear, quanto para a regressão não linear.

Os valores de KL encontrados para os adsorventes no modelo de Langmuir, como pode-se observar através das Tabelas 31 e 32, ficaram semelhantes e próximos de 0, para os dois adsorventes e os dois ensaios realizados para cada adsorvente. Comparando os valores de KL com a regressão linear e a não linear, pode-se afirmar que os valores se assemelham entre si e divergem com a literatura, uma vez que, são mais baixos.

Os valores encontrados para $Q_{máx}$ através da regressão não linear são mais altos e comparação com a regressão linear, indicando que a capacidade máxima de adsorção é maior do que o apresentado pelo modelo linear. Mesmo sendo valores de $Q_{máx}$ maiores, ainda sim os valores obtidos no presente trabalho são menores do que os encontrados por outros autores. O parâmetro RL para os ensaios de Isotermas de Adsorção contínuo entre o intervalo de 0 e 1, indicando que o processo de adsorção é favorável.

Frente às informações apresentadas, verifica-se que os resultados obtidos para ambos os adsorventes foram positivos quanto à remoção de bisfenol-A, atendendo o objetivo principal do presente trabalho. Alguns valores de parâmetros para as isotermas de adsorção apresentaram-se mais baixos do que os encontrados pela literatura e isso se deve ao fato de que os ensaios de adsorção não são exatamente iguais, seja pela variação no adsorvente ou adsorvato, além de utilizar concentrações muito baixas (nanogramas por litro) de bisfenol-A nos ensaios de isotermas. Outro fator que influencia nos resultados das isotermas é o fato de se utilizar modelos isotérmicos que são adequados para metais (Freundlich e Langmuir) e não para outros tipos de moléculas, como no caso dos contaminantes emergentes ou hidrocarbonetos, sendo necessárias mais pesquisas e utilização de modelos que melhor se adequam às moléculas estudadas na presente dissertação.

5 CONCLUSÃO

Com relação a avaliação da eficiência da remoção do BPA, utilizando o biossorvente CB, pode-se concluir que:

- O biossorvente CB tem grande potencial na utilização como adsorvente alternativo na substituição ou complementação do carvão ativado, tendo como percentuais de remoção para o tempo ótimo iguais a $66,23 \pm 2,06\%$ para o ensaio 1, $77,98 \pm 2,06\%$ para o ensaio 2 e $75,91 \pm 0,86\%$ para o ensaio 3. O adsorvente CA apresentou percentuais de remoção para o tempo ótimo iguais a $57,42 \pm 0,41\%$ para o ensaio 1 e $99,88 \pm 0,03\%$ para o ensaio 3. Assim, por ter maior facilidade, menos poluição na produção do CB e tendo uma remoção de BPA semelhante ao CA, o mesmo apresenta-se como uma boa sugestão para um adsorvente alternativo;

Em relação à caracterização dos adsorventes estudados nesta pesquisa, conclui-se que:

- O teor de umidade para o adsorvente CB ($12,2393 \pm 0,0016\%$) mostra-se maior do que o adsorvente CA ($7,9883 \pm 0,0021\%$). Quanto menor o teor de umidade para o adsorvente, mais eficiência o processo de adsorção terá por ter menor quantidade de moléculas de água competindo com os sítios ativos;
- O teor de cinzas para o adsorvente CB ($9,7560 \pm 0,0356\%$) apresenta-se menor do que o adsorvente CA ($17,9784 \pm 0,0479\%$). Quanto menor o teor de cinzas para o adsorvente, mais eficiência o processo de adsorção terá por ter menos íons competindo com os sítios ativos;
- Em relação à granulometria, os dois adsorventes possuem distribuição granulométrica semelhante, sendo que os valores de diâmetro de partículas para a maior parte do sólido estão concentrados entre 1,42 e 2,38 mm;
- Para os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes, conclui-se que o CB apresentou maior número de grupos funcionais em comparação com o CA, o que é desejado. Quanto mais grupos funcionais estiverem presentes na superfície do adsorvente, maior número de sítios ativos o mesmo terá e maior será a eficiência do ensaio de adsorção;
- O valor de ponto de carga zero obtido para o CB é de 5,78 e o obtido para o CA é de 6,08. Os valores de pH obtidos para os adsorventes CB e CA,

respectivamente, são: $5,80 \pm 0,17$ e $6,19 \pm 0,26$, indicando que a superfície dos adsorventes tem cargas neutras;

- Os valores de condutividade elétrica obtidas para os adsorventes CB e CA, respectivamente são: $1192,7 \pm 48,1 \mu\text{S/cm}$ e $29,0 \pm 2,5 \mu\text{S/cm}$. O ideal para um adsorvente é ter baixos valores de condutividade elétrica, mostrando que há menos íons no meio em que o mesmo se encontra;
- Em relação às massas específicas reais encontradas para os adsorventes CB e CA, respectivamente, sendo de $1,4061 \pm 0,0010 \text{ g/cm}^3$ e $1,5507 \pm 0,0025 \text{ g/cm}^3$, conclui-se que os valores obtidos são semelhantes entre si;
- Os resultados de capacidade de hidratação para os adsorventes CB e CA são, respectivamente, 0,8 e 0, indicando que não houve inchamento em nenhum dos tempos avaliados, apresentando-se inchamento nulo. O inchamento nulo é desejável, indicando que os adsorventes tem potencial na utilização em barreiras ou leitos;
- Através da análise dos elementos químicos presente na superfície dos adsorventes é concluído que há diferentes elementos e quantidades para cada tipo de adsorvente, já que cada um foi produzido a partir de uma matéria-prima diferente;
- Em relação às características morfológicas da superfície dos adsorventes, o CB apresentou maiores irregularidades e camadas sobrepostas do que o CA, sendo desejável pelo aumento da área superficial do mesmo;
- Os parâmetros de área superficial do CB ($0,5119 \text{ m}^2/\text{g}$) e do CA ($4,8532 \text{ m}^2/\text{g}$) indicam que houve falhas no processo de preparação ou metodologia da análise ou alguma modificação na estrutura dos adsorventes, pois estes valores de área são baixos comparados com outros materiais adsorventes e até mesmo com o certificado de análise do carvão ativado comercial, que indica um valor bem maior de área superficial para o CA.

O estudo cinético, realizado para os adsorventes CB e CA, mostra que:

- O tempo ótimo para o ensaio de adsorção foi o t30, concluindo que a partir deste tempo ocorre a dessorção do BPA da superfície do adsorvente;
- O modelo que melhor se ajustou aos dados para a regressão linear e para a não linear foi o de pseudo-primeira ordem para os adsorventes CB e CA,

indicando que a adsorção se baseia na capacidade do adsorvente em reter o adsorvato na superfície, descrevendo o processo de fisissorção;

- A regressão não linear apresenta-se mais precisa no ajuste aos modelos do que a regressão linear por ter os menores valores das funções de erro e os valores de R^2 mais próximos a 1. Assim, os valores dos parâmetros obtidos para a regressão não linear apresentam-se mais precisos do que a regressão linear;
- As constantes k_1 obtidas para os modelos de pseudo-primeira ordem em regressão linear, foram: $0,0917 \pm 0,0294 \text{ min}^{-1}$, $0,0184 \pm 0,0153 \text{ min}^{-1}$ e $0,0016 \pm 0,0017 \text{ min}^{-1}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CB; e $0,0415 \pm 0,0033 \text{ min}^{-1}$, $0,0164 \pm 0,0075 \text{ min}^{-1}$ e $0,0437 \pm 0,0060 \text{ min}^{-1}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CA;
- As constantes k_1 obtidas para os modelos de pseudo-primeira ordem em regressão não linear, foram: $0,7366 \pm 0,1568 \text{ min}^{-1}$, $0,7826 \pm 0,0045 \text{ min}^{-1}$ e $0,6160 \pm 0,0562 \text{ min}^{-1}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CB; e $0,9333 \pm 0,0152 \text{ min}^{-1}$, $0,7600 \pm 0,0141 \text{ min}^{-1}$ e $0,9750 \pm 0,0070 \text{ min}^{-1}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CA;
- As constantes k_2 obtidas para os modelos de pseudo-segunda ordem em regressão linear, foram: $0,0181 \pm 0,0143 \text{ g/ng.min}$, $0,0023 \pm 0,0019 \text{ g/ng.min}$ e $0,0024 \pm 0,0004 \text{ g/ng.min}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CB; e $0,0032 \pm 0,0001 \text{ g/ng.min}$, $0,0048 \pm 0,0019 \text{ g/ng.min}$ e $0,0017 \pm 0,0001 \text{ g/ng.min}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CA;
- As constantes k_2 obtidas para os modelos de pseudo-segunda ordem em regressão não linear, foram: $3,6733 \pm 0,0152 \text{ g/ng.min}$, $3,6250 \pm 0,0212 \text{ g/ng.min}$ e $3,6300 \pm 0,0141 \text{ g/ng.min}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CB; e $4,1533 \pm 0,0802 \text{ g/ng.min}$, $4,4150 \pm 0,0353 \text{ g/ng.min}$ e $4,1150 \pm 0,0494 \text{ g/ng.min}$ para os ensaios 1, 2 e 3 do adsorvente CA.

As conclusões relacionadas aos resultados de isotermas mostram que:

- A partir da concentração de 500 ng/L para o adsorvente CB e de 300 ng/L para o adsorvente CA, não há mais variações significativas no processo de adsorção;
- O modelo que melhor se ajustou aos dados para a regressão linear e para a não linear foi o de Freundlich para os adsorventes CB e CA, indicando

novamente que as características das Isotermas de Adsorção para este processo são por multicamadas, sem a ocorrência de saturação de superfície do adsorvente, com sítios ativos com energias diferentes e há a influência dos sítios ativos próximos, podendo haver a adsorção de mais de uma molécula por sítio ativo;

- A regressão não linear para as Isotermas de Adsorção apresenta-se mais precisa no ajuste aos modelos do que a regressão linear por ter os menores valores das funções de erro e os valores de R^2 mais próximos a 1. Assim, os valores dos parâmetros obtidos para a regressão não linear apresentam-se mais precisos do que a regressão linear;
- As constantes K_f e n obtidas para o modelo de Isoterma de Freundlich para regressão linear foram, respectivamente: $94635,56 \pm 87265,70$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $1,29 \pm 0,77$; $1291,48 \pm 334,09$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $7,32 \pm 6,07$; para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CB; além de $2442,54 \pm 1704,99$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $15,73 \pm 18,35$; $1462,61 \pm 73,83$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $5,78 \pm 0,93$; para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CA;
- As constantes K_f e n obtidas para o modelo de Isoterma de Freundlich para a regressão não linear foram, respectivamente: $0,99 \pm 0,00$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $0,99 \pm 0,00$; $0,99 \pm 0,00$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $0,99 \pm 0,00$ para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CB; além de $1,00 \pm 0,00$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $0,99 \pm 0,00$; $0,99 \pm 0,00$ ($\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}$)/g e $0,99 \pm 0,00$ para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CA;
- Os parâmetros de $Q_{\text{máx}}$ e K_L para o modelo de Isoterma de Langmuir para a regressão linear foram, respectivamente: $120,89 \pm 82,47$ ng/g e $0,02 \pm 0,00$ L/ng; além de $1402,11 \pm 278,72$ ng/g e $0,01 \pm 0,00$ L/ng; para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CB; $1149,26 \pm 341,01$ ng/g e $0,22 \pm 0,34$ L/ng; além de $503,36 \pm 50,58$ ng/g e $0,64 \pm 0,17$ L/ng; para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CA;
- Os parâmetros de $Q_{\text{máx}}$ e K_L para o modelo de Isoterma de Langmuir para a regressão não linear foram, respectivamente: $2673,89 \pm 632,51$ ng/g e $0,00 \pm 0,00$ L/ng; além de $1266,27 \pm 83,63$ ng/g e $0,00 \pm 0,00$ L/ng; para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CB; $3325,01 \pm 325,34$ ng/g e $0,00 \pm 0,00$ L/ng; além de $871,79 \pm 426,28$ ng/g e $0,01 \pm 0,00$ L/ng; para os ensaios 2 e 3 do adsorvente CA.

Por fim, através do presente trabalho pode-se concluir que o adsorvente CB tem grande potencial para utilização como adsorvente alternativo na substituição ou complementação do carvão ativado. Após a realização da caracterização dos adsorventes, pode-se comparar que os mesmos possuem caracterização parecida na maioria dos parâmetros avaliados entre si e com a literatura, sendo parâmetros que interessam no processo de adsorção, aumentando as chances de que haja bons resultados de remoção do contaminante estudado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros sugere-se:

- Utilizar um efluente industrial real para teste de remoção de bisfenol-A, verificando o comportamento do processo de adsorção quando há interferentes que dificultam o processo;
- Encontrar o valor da concentração de equilíbrio (C_e) experimentalmente para verificação do Modelo de Peleg, comparando os valores encontrados pelo modelo e os experimentais;
- Elaborar nova metodologia para verificação mais precisa dos valores de área superficial BET, tamanho e volume de poros para o biossorvente a partir da casca de banana (CB);
- Testar a produção e a utilização do adsorvente produzido a partir da casca de banana em escala piloto, observando os problemas a serem enfrentados neste caso;
- Realizar testes para a verificação dos parâmetros ótimos no ensaio de adsorção, visando a maior eficiência do processo;
- Pesquisar e estudar modelos específicos de isotermas de adsorção para contaminantes emergentes, ao invés dos modelos de isotermas tradicionais aplicados para metais;
- Utilizar concentrações maiores de BPA (miligramas por litro) em novos estudos, verificando o comportamento do processo de adsorção;
- Pesquisar novos métodos de extração em fase sólida ou de quantificação do bisfenol-A, removendo os cartuchos e outros materiais plásticos que podem interferir no processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). **Situação da Água no Mundo**. Disponível em: <<https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>>. Acesso em: 13 set. 2022.
- AHMEDNA, Mohamed. **Granular activated carbon from agricultural by-products: carbon properties and their relationship to sugar decolorization potential**. Dissertação de Pós-Graduação (Mestrado): Universidade Estadual da Louisiana, LA, 1998.
- ALMEIDA, Juliano da Silva M. de *et al.* Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**: Uberlândia, v.8, n.1, 2012.
- ALTOÉ, Lenita Pessôa. **Síntese e caracterização de sílicas híbridas modificadas com grupos amina e estudo da sua capacidade absorvente**. Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). **Água no mundo**. Disponível em: < <https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>>. Acesso em: 10 ago. 2022.
- ASHRAF, A.; BIBI, I.; NIAZI, N. K.; OK, Y. S.; MURTAZA, G.; SHAHID, M.; KUNHIKRISHNAN, A.; LI, D.; MAHMOOD, T. Chromium (VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. **International Journal of Phytoremediation**: 19, 605, 2017.
- AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**: 11 pg, Nigeria, 2017. DOI:10.1155/2017/3039817
- AZEVEDO, Tereza Gabriela de Carvalho. **Estudo da contaminação do solo e da água subterrânea em área de posto de revenda de combustíveis através da difusão de hidrocarbonetos BTEX e HPA**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**: Tocantins, v.6, n.1, p.01-15, 2017.
- BAUTISTA-TOLEDO, I; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J. MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS-FERNÁNDEZ, F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon. **Environmental Science Technology**: v. 39, p. 6246-6250, 2005.
- BENITES, Vagner. **Estudo do DEE mostra situação do RS no acesso à água potável e saneamento**. Disponível em: < <https://estado.rs.gov.br/estudo-do-dee-mostra-situacao-do-rs-no-aceso-a-agua-potavel-e-saneamento>>. Acesso em: 13 jan. 2023. Governo do Estado do Rio Grande do Sul: 29/12/2022.

BERNARDO, Paulo Eduardo Masselli; NAVAS, Sandra Aparecida; MURATA, Lúcia Tieco Fukushima; ALCÂNTARA, Maria Rosa da Silva de. Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade – uma revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**: São Paulo, v. 74, n° 1, pg. 1-11, 2015.

BERTO, P. O. R. *et al.* **Estudo da cinética de secagem das cascas de bananas das variedades nanica e prata**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica: Campinas, 2015.

BHATTACHARJEE, Chiranjit; DUTTA, Suman; SAXENA, Vinod K. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. **Environmental Advances**: [s.l.], v. 2, 06 set. 2020. DOI: 10.1016/j.envadv.2020.100007.

BONIOLO, Milena Rodrigues. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear: Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

BRANCA, Carmen; DI BLASI, Colomba. A lumped kinetic model for banana peel combustion. **Thermochimica Acta**: [s.l.], v. 614, p.68-75, ago. 2015. DOI: 10.1016/j.tca.2015.06.022

BUGIERECK, Alexandra Monego *et al.* Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana. **Acta Ambiental Catarinense**: Chapecó, 2013.

CAETANO, M. O. **Equipamento compacto para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por BTEX e TPH**. Tese de Doutorado: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2014.

CAETANO, M.O.; SCHNEIDER, 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**: São Leopoldo. 27 set. 2016. DOI: 10.1080/09593330.2016.1231222.

CAETANO, M. O.; KIELING, A. G.; RAIMONDI, R. L.; GOMES, L. P.; SCHNEIDER, I. A. H. 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**, 25, 12849–12858, 2018. <<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1512-6>>.

CASTILHO, Ludimila Gasparotto; ALCANTARA, Bruna Merigio; CLEMENTE, Edmar. Desenvolvimento e análise físico-química da farinha da casca, da casca *in natura* e da polpa de banana verde das cultivares de maçã e prata. **E-xacta**: Editora UniBH, Belo Horizonte, v.7, n.2, p.107-114, 2014.

CAVALCANTE, Luan Costa. **Remoção de preto reativo 5 e bisfenol A por adsorção com carvão ativado e cinza da casca de arroz**. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

CAZETTA, André L *et al.* NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetic sand equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, Brazil, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.058

CETESB. **Bisfenol-A**. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental: Ficha de Informação Tecnológica, 2020.

CLOSS, Thais. **Utilização de resíduos da indústria de alimentos para adsorção de poluentes de águas e efluentes líquidos**. Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia de Alimentos: Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre, Porto Alegre, 2022.

Conselho Regional de Química – IV Região (CRQ). **Plásticos**. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/quimicaviva_plasticos>. Acesso em: 12 jan. 2023. Publicado em: 04 de julho de 2011.

COUTINHO, Mônica Ronobo; OMOTO, Edilson Sadayuki; ANDRADE, Cid Marcos Gonçalves; JORGE, Luiz Mario de Matos. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia Aliment**: Campinas, 25 (3): 603 – 610, jul-set de 2005.

DOSSA, Derli; FUCHS, Felipe. **Banana**: Produção, mercado e preços na CEASA-PR. Ceasa Paraná: Paraná, 2017.

EMAGA, T. H. *et al.* Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels. **Food Chemistry**, v. 103, p. 590–600, 2007.

ENTRESOLOS. **Conscientização sobre saneamento básico no campo é urgente**. Disponível em: <<https://www.entresolos.org.br/conscientizacao-sobre-saneamento-basico-no-campo-e-urgente/>>. Acesso em: 20 de setembro de 2023.

EXAME. Senado vai definir o futuro do saneamento básico no Brasil. <[FARIAS, Marina Barbosa de. **Adsorção do contaminante emergente bisfenol-A em material argiloso**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2021.](https://exame.com/brasil/senado-vai-definir-o-futuro-do-saneamento-basico-no-brasil/#:~:text=Publicado%20em%209%20de%20maio,maio%20de%202023%20%C3%A0s%2C%2020h08.&text=O%20Brasil%20tem%20208%20milh%C3%B5es,em%20locais%20sem%20%C3%A1gua%20tratada.>>.</p></div><div data-bbox=)

FEITOSA, Regilane Marques; SILVA, Renato Costa da; AMADEU, Lumara Santos; FIGUEIREDO, Rossana Maria Feitosa; QUEIROZ, Alexandre José de Melo; OLIVEIRA, Emanuel Neto Alves de Oliveira. Modelos matemáticos na predição do comportamento higroscópico para pó do mix de batata yacon e suco de lima. *Revista Verde* > ISSN 1981-8203 – (Pombal – PB) v.12, n. 2, p.319 – 324, abr-jun de 2017.

FERNANDES, E. R. K. *et al.* Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**: n. 75; 2013. p. 603- 608. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.08.008

FERREIRA, H. S. **Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos.** Tese de Doutorado: Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

FONSECA, Natália Alice Vargas da. **Utilização da casca de banana como bioissorvente na remoção de cromo hexavalente em efluente sintético.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química: Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2020.

FRANCO, Carolina Cardoso; CASTRO, Miriã Moreira de; WALTER, Maria Elena. **Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na bioissorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do centro universitário de belo horizonte.** Editora UNIBH: Belo Horizonte, v.8, n.1, p.99-115, 2015.

GOMES, Jacqueline Nascimento. **Estudo da adsorção de corantes por meio do carvão ativado de osso de boi.** Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Anápolis, 2015.

GOMES, L. P.; KIELING, A. G.; CAETANO, M. O.; SCHNEIDER, I. A. H.; MORAES, C. A. M. Rice Husk Ash waste in remediation áreas contaminated by hydrocarbons. **Revista AIDIS de Engenharia y Ciencias Ambientales:** Investigación, desarrollo y práctica, Brasil, v. 9, n° 1, pg. 139-156, 2016.

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

HARO, Nathalia Krummenauer. **Remoção de bisfenol-A por adsorção.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** Instituto Adolfo Lutz: 4. ed., São Paulo, 2008.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Produção de banana.** Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/banana/br>>. Acesso em: 07 nov. 2022.

KIELING, Amanda Gonçalves. **Adsorção de BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno – em cinza da casca de arroz e carvão ativado.** Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

KIELING, A. G.; MENDEL, T.; CAETANO, M. O. Efficiency of rice husk ash to adsorb chromium (VI) using the Allium cepa toxicity test. **Environmental Science and Pollution Research.** Fator de Impacto (2017 JCR): 2,8000, v.1, p.1 - 9, 2018.

LAPO, Byron; BOU, Jordi J.; HOYO Javier; CARRILLO, Manuel; PEÑA, Karina; TZANOV, Tzanko; SASTRE, Ana María. A potential lignocellulosic biomass based on

banana waste for critical rare earths recovery from aqueous solutions. **Environmental Pollution**: [s.l.], v. 264, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114409

LERMEN, Andréia Monique. **Adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado produzido a partir da pinha de *pinus taeda***. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental e Sanitária: Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.

LIMA, Diego Roberto Sousa; TONUCCI, Marina Caldeira; LIBÂNIO, Marcelo; AQUINO, Sérgio Francisco de. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Eng. Sanit. Ambiental**: Minas Gerais, v. 22, n. 6, pg. 1043-1054, 2017.

LIMA, José Eduardo Salgueiro; ASSUMPÇÃO, Thiago Alexandre Alves de. **Estudos de flexibilização de resinas epóxi para utilização em compósitos**. Centro Universitário Eniac: São Paulo, 2019.

LION, Anyketlen Valério Seret; YANAZE, Rafaelli Yumi. **Obtenção e caracterização de farinha de cascas de banana verdes e maduras**. Trabalho de conclusão de curso de Tecnologia em Alimentos: Londrina, 2018.

LIPPI, Ana Maria Ferreti; DE ANDRADE, Daiane Graziely; BOVO, Joyce; NOGUEIRA, Larissa; PINTO, Mariana de Moraes. Características físico-químicas e toxicológicas do Clomazona. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**: v. 7, n. 1, p. 24-39, fevereiro de 2014.

LUCENA, Danielly Vieira de; LIRA, Hélio de Lucena; AMORIM, Luciana Viana. Análise da capacidade inibitiva de fluidos de perfuração aditivados. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**: São Paulo, v. 13, n. 2, p. 166–173, abr/jun. 2016. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0975>

LUCENA, Luis Medeiros de. **Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus nucifera L.*) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental: Caruaru, 2018.

MADALENO, Emerson; ROSA, Derval dos S.; ZAWADZKI, Sonia F.; PEDROZO, Tiago H.; RAMOS, Luiz P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Ciência e Tecnologia**: São Paulo, v. 19, n° 4, pg. 263-270, 2009.

MANGUEIRA, Erivone Soedja Veriato. **Produção de carvão ativado a partir do endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental: João Pessoa, 2014.

MARTINS, Bruna Eduarda Bueno; MOURA, Camila Wessel; OLIVEIRA, Lucilene Lösch de; MELO, Natieli Michels de; KNEBELKAMP, Pricila; RHODEN, Samile Martel; MOURA, Sara Basso de. Remoção de metais da água utilizando cascas de banana frescas. **Brazilian Journal of Development**: Curitiba, v. 7, n. 4, p. 36806-36817, 09 de abr. 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n4-239.

MARTINS, Wanessa Alves *et al.* Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde**: v.10, n.1, p.96-102, Pombal – PB, 2015.

MEMON, J. R., *et al.* Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaes**, v. 66 p. 260-265, 2008.

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Brasileiro pode gerar 16 kg de plástico por ano que chega ao oceano, aponta estudo**. Disponível em: <Brasileiro pode gerar 16kg de plástico por ano que chega ao oceano, aponta estudo — português (Brasil) (www.gov.br)>. Acesso em: 17 jan. 2023. Gov.br: 13/10/2022.

MORAIS, E. D. **Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (*Cocosnuciferalinn*) utilizando H₃PO₄ CH₃COONa e KOH como ativantes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química: Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MÜCKE, Joana de Souza. **Avaliação da remoção de Bisfenol-A em solução aquosa por adsorção em amostra de saibro contendo zeólita**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

NANDORF, Rodrigo Junior. **Engaço de bananeira como material filtrante no tratamento de águas residuárias da suinocultura**. Trabalho de Conclusão de Curso em Agronomia: Instituto Federal do Espírito Santo, Santa Teresa, 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária: Fortaleza – CE, 2014.

NERIS, Thamires Santos *et al.* Avaliação físico-química da casca da banana (*Musa spp.*) *in natura* e desidratada em diferentes estágios de maturação. **Ciência e sustentabilidade – CeS**: Juazeiro do Norte, v.4, n.1, p.5-21, 2018.

NG, C. *et al.* Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. **Bioresource Technology**: v.84, p.177-185, 2002.

OLIVEIRA, L. C. de; CARVALHO, V. S; ALVAREZ, D. C; JORGE L. M. M; JORGE R. M M. **Universidade Federal do Paraná**: Paraná, 2018.

OSMAN, Ahmed I. *et al.* Production and characterisation of activated carbono and carbono nanotubes from potato peel waste and their application in heavy metal removal. **Environmental Science and Pollution Research**: Reino Unido, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-06594-w

PANIAGUA, Cleisiano Emanuel da Silva; COSTA, Bruno Elias dos Santos; COELHO, Nivia Maria de Melo. Investigação da potencialidade adsortiva da farinha da casca de banana *in natura* e modificada com tiosemicarbazida para remediação

de SB (III) e Se (IV) em águas naturais. **Brazilian Journal of Development: Curitiba**, v. 7, n. 3, p. 24401-24421, março de 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n3-240

PAULA, Laís Romero *et al.* **Qualidade de chá de goji berry com adição de diferentes cascas de frutas**. Anais da XI Seagro: Cascavel, 2017.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v.53, n.4, p.1216-1219, 1988.

PRECOTA AGRO BRASIL. **Banana nanica caixa 20 kg – preço Ceasa Pará**. Disponível em: <[PROCÓPIO, Alley Michael da Silva. **Avaliação da eficiência da remoção do hormônio 17 \$\alpha\$ -etinilestradiol \(EE2\) em águas utilizando como biossorvente um resíduo agroindustrial**. Dissertação de Mestrado em Química: Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.](https://precota.com.br/agro/grafico-preco-tabela-banana-nanica-ceasa-para-caixa-20kg-to/#:~:text=O%20%C3%BAltimo%20pre%C3%A7o%20comum%20encontrado,do%20boletim%20di%C3%A1rio%20Ceasa%2C%20abaixo.>. Acesso em: 15 mar. 2022.</p></div><div data-bbox=)

PROXEN. **Memorial descritivo e de cálculo do sistema de tratamento de efluentes agroindustriais**. 15 de outubro de 2021. Disponível em: <<https://ifrs.edu.br/sertao/wp-content/uploads/sites/7/2021/11/2.-Memorial-Descritivo.pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2023.

PUJOL, D. et al. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products: [s. l.]**, v. 50, p. 494–500, 2013.

RASHIDI, Nem Adilla; YUSUP, Suzana. Biochar as potential precursors for activated carbono production: parametric analysis and multi-response optimization. **Environmental Science and Pollution Research: Malásia**, 2020. DOI: 10.1007/s11356-019-07448-1

REDECANCER. **Temperatura máxima**. Rede Cancer: Edição 43. Abril de 2019.

RESOLUÇÃO RDC N° 263 (RDC) – **Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos**. Publicado no DOU do dia 23 de setembro de 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_263_2005.pdf/e9aa3580-f130-4eb5-91cb-8b8818bcf6b2>. Acesso em: 30/05/2020.

RIGHETO, Guilherme Bampi. **Avaliação do biocarvão de casca de banana obtido via pirólise para aplicação em solos agrícolas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica: São Leopoldo, 2021.

RODRIGUES, Thaís Isabel. **Diagnóstico ambiental da produção de carvão vegetal no município de Tabaí – RS**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do Centro Universitário Univates, Lajeado, 2016.

ROZINO, Livia de Oliveira. **Interferentes endócrinos em corpos d'água continentais brasileiros: uma revisão sobre as abordagens ecotoxicológicas.** Trabalho de Conclusão de Curso em Ciências Biológicas: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

RUIZ, W. Augusto *et al.* Caracterização da farinha pré-gelatinizada de arroz integral produzida a partir de grãos quebrados. **Vetor:** Rio Grande, p. 25-46, 2003.

SALLET, Keli Taís; CHIQUIM, Milena Santiago; ABAIDE, Ederson Rossi; NUNES, Isaac dos Santos. **Utilização de casca de banana para adsorção do corante de azul de metileno.** XXVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia: Ijuí, 2017.

SALVADOR, Graziela. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio.** Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2009.

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

SANTOS, Michael José Batista dos Santos. **Aplicação de casca de amendoim ativada com NaOH como biossorvente na remoção de bisfenol-A em matriz aquática.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, set. 2019.

SANTOS, Marizângela Ribeiro dos. **Avaliação da eficiência dos carvões ativados produzidos a partir da casca de banana nanica (musa paradisíaca) na biossorção de íons chumbo em água.** Dissertação de Mestrado em Agroquímica: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, 2020.

SANTOS, Samuel Gonçalves Ferreira dos Santos; SILVA, Daniel Pereira da; SARTI, Jefferson Kran Sarti; ALMEIDA, Vinícius Gonçalves; RODOVALHO, Renato Souza. **Adsorption isotherms and isosteric heat in Coffea arábica beans.** Pesquisa Agropecuária, Goiânia, v.50. ISSN 1983-4063. 2020.

SCHMITT, Graziela Taís. **Investigação da presença de 17 β -Estradiol, bisfenol a e cafeína em água e esgoto em São Leopoldo – RS.** Dissertação de mestrado em Engenharia Civil: Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2021.

SCHMITT, G.T., Kieling, A.G., Caetano, M.O., 2020. Efficiency of Bacillus thuringiensis biofilters on 17 β -estradiol removal. **Acta Bras.** 4, 128. <https://doi.org/10.22571/2526-4338295>

SCHORR, Adriano de Souza. **Tratamento de Águas e Efluentes.** 1 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora, 2022.

SHAMSOLLAHI, Zahra; PARTOVINIA, Ali. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: a critical review. **Journal of Environmental Management:** Iran, pg. 314-323, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.145

SILVA, J. E. da; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G. D; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de PB (II) de banho sintético. **Revista Virtual Química**: v. 10, n. 5, 2018. ISSN: 1984-6835

SILVA, Nayara Cristina Romano. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

SILVA, G. C. F da; GONÇALVES, G. A. S.; PASCHOAL, C. J. F.; NASCIMENTO, S. L. S.; PEREIRA, C. S. S. Estudo do ponto de carga zero e análise por espectroscopia de infravermelho do pó da casca de banana (*Musa spp.*) com potencial bioadsorvente de compostos contidos na gasolina. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2019, Uberlândia. **Anais eletrônicos [...]**. Uberlândia: COBEQIC, 2019. Disponível em: <http://cobeqic2019.com.br/trabalhos finais/EAT69.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2021.

SINGH, Simranjeet *et al.* Biosorbents for heavy metal removal from industrial effluents. **Bioremediation for Environmental Sustainability**: Índia, cap. 10, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-820318-7.00010-1

SOARES, Álvaro Guedes. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. Tese de Doutorado em Física: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOARES, Marcio Roberto. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. Doutorado em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas: Piracicaba, São Paulo. Dezembro de 2004.

STAVRINO, A; AGGELOPOULOS, C. A.; TSAKIROUGLOU, C. D. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. **Journal of Environmental Chemical Engineering**: [s./], v. 6, 29 out. 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.063

TELEGINSKI, Larissa. **Determinação de bisfenol A em água mineral armazenado em garrafas de policarbonato**. Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia em Alimentos: Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.

TEMESGEN, F.; GABBIYE, N.; SAHU, O. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. **Surfaces and Interfaces**: 12, 151–159, 2018.

Universidade de São Paulo (USP). **Casca de banana é utilizada na despoluição da água**. Disponível em: <http://www.usp.br/agen/?p=135446#:~:text=A%20banana%20%C3%A9%20uma%2>

Ofruta,%2C%20metano%2C%20pectina%20e%20enzimas.>. Acesso em: 07 nov. 2022.

VARGAS, Bianca Costa de *et al.* **Composição físico-química de farinha de casca e de polpa de banana verde.** Universidade do Vale do Paraíba: XVI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e XII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2013.

VASCO, Paulo Sérgio. **Estudo aponta que falta de saneamento prejudica mais de 130 milhões de brasileiros.** Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/infomaterias/2022/03/estudo-aponta-que-falta-de-saneamento-prejudica-mais-de-130-milhoes-de-brasileiros>>. Acesso em: 13 jan. 2023. Agência Senado: 25/03/2022.

VERRUCK, S; MARAN, B. M.; GARCIA, S. G; MÜLLER C. O.; PRUDENCIO, E. S. **Cinética de adsorção de água de microcápsula de leite de cabra contendo Bifidobactérium BB-12:** Determinação experimental e avaliação do modelo matemático de Peleg. 6° Simpósio de Segurança Alimentar, Gramado, 2018.

XAVIER, Leandra Oliveira; SILVA, Matheus Pires da; PIOVEZAN, Marcel; MARTINS, Lucia Helena Baggio. Avaliação da farinha da casca de banana como adsorvente para Al³⁺. **Instituto Federal Santa Catarina:** Santa Catarina, 2016.

ZAMBRANA, Carolina Oliveira. **Regeneração de carvão ativado utilizado para adsorção de pesticida por meio de processos oxidativos avançados.** Dissertação de Mestrado em Engenharia: São Paulo, 2013.

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