

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

RAQUEL DE ALMEIDA KONZEN

**APLICAÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO E ÓXIDO DE GRAFENO
NA REMOÇÃO DE BISFENOL A DA ÁGUA**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2018**

RAQUEL DE ALMEIDA KONZEN

**APLICAÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO E ÓXIDO DE GRAFENO
NA REMOÇÃO DE BISFENOL A DA ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental - Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais.

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Lucila Adriani Coral
Coorientador(a): Prof.^a Dr.^a Paula Cristina Rodrigues

CURITIBA
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

K82a Konzen, Raquel de Almeida
2018 Aplicação de carvão pulverizado e óxido de grafeno
na remoção de bisfenol A da água / Raquel de Almeida
Konzen.-- 2018.
78 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web
Texto em português com resumo em inglês
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2018
Bibliografia: p. 65-78

1. Água - Purificação. 2. Produtos químicos de desregulação
endócrina. 3. Adsorção. 4. Materiais nanoestruturados.
5. Óxido de grafeno. 6. Tecnologia ambiental - Dissertações.
I. Coral, Lucila Adriani, orient. II. Rodrigues, Paula
Cristina, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 106

A Dissertação de Mestrado intitulada APLICAÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO E ÓXIDO DE GRAFENO NA REMOÇÃO DE BISFENOL A DA ÁGUA, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Raquel de Almeida Konzen**, no dia 24 de agosto de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração Tecnologias E Processos Ambientais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Lucila Adriani Coral - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Joseane Valente Gulmine – LACTEC

Prof(a). Dr(a). Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 24 de agosto de 2018.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por todas as oportunidades e toda a proteção concedida ao longo da minha vida.

Agradeço aos meus pais e à minha irmã, Neori, Isabel e Carina, por todo o amor e por todos os ensinamentos de vida que vão muito além do conhecimento técnico aprendido na Universidade. Agradeço aos meus sogros, Jussara e Ademar, que estiveram presentes para me apoiar em um momento muito difícil durante a execução deste trabalho. Apesar das minhas poucas palavras, tenho gratidão e um carinho eterno por vocês.

Agradeço ao meu parceiro de vida, João Paulo, por todo o amor, paciência, auxílio e força. Obrigada por estar comigo nessa caminhada.

Agradeço à minha família de coração, à todos os amigos que surgiram ao longo do caminho e me deram fôlego para continuar. Obrigada à toda a família LTPA, Lili, Lu, Chary, Bruno, Ana, Gabi, Thai, Dani, Ju, Rafa, Luan, Carol, Lucy, Cami, Jonas e Mari, vou guardar cada um de vocês com muito carinho. Obrigada à toda família Ecotox e PPGQ, em especial aos amigos Cami, Nike, Vini e Fred pelas boas risadas, apoio e companheirismo. Obrigada à família do “apê 53”, Ana, Carol e Bruna, vocês não sabem a diferença que fizeram, a amizade, bom humor e leveza que trouxeram em uma fase muito difícil.

À minha orientadora Lucila Coral, pela amizade, carinho, gentileza e apoio durante todos esses anos de trabalho. Obrigada pela sua integridade e por toda a sua garra em auxiliar seus alunos. À minha coorientadora Paula Rodrigues, pelo auxílio em um momento crítico. Sua ajuda foi fundamental para a finalização deste trabalho. Agradeço também à professora Fátima Bassetti por todo o auxílio durante minha permanência no LTPA.

Um agradecimento especial à aluna Mariana Amaral Dias pelo treinamento no CG. À professora Roberta e professor Vander pelas análises de BET. À Suelen e Rubia pelo auxílio nas análises de IR.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos e pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste projeto.

“Beliefs have the power to create and the power to destroy. Human beings have the awesome ability to take any experience of their lives and create a meaning that disempowers them or one that can literally save their lives.”

- **Tony Robbins**

RESUMO

KONZEN, Raquel de Almeida. **Aplicação de carvão pulverizado e óxido de grafeno na remoção de bisfenol A da água**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

A presença de bisfenol A (BPA) em águas naturais causa preocupação, já que o composto é um desregulador endócrino com potenciais malefícios à saúde, mesmo em baixas concentrações. Indícios de que os sistemas convencionais de tratamento de água não removem o composto já existem, e trazem a necessidade da busca por formas mais eficientes de tratamento. O objetivo deste trabalho consiste em aplicar um carvão ativado pulverizado (CAP) e óxido de grafeno (GO) na remoção de BPA pelo processo de adsorção. A adsorção de BPA em CAP foi avaliada pela construção de ensaio cinético utilizando 10 mg de adsorvente e solução de 100 mg L⁻¹ de BPA. O CAP também foi avaliado pela influência da massa de adsorvente (10-40 mg) e pH (2-12) sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) do material, além da construção de uma isoterma pela variação da concentração (50-175 mg L⁻¹) de BPA em solução. Os resultados indicaram que o equilíbrio foi atingido em 120 minutos para o CAP, sendo o maior q_e obtido com o uso de 10 mg de CAP em pH 9. A adsorção se mostrou favorável, com um bom ajuste ao modelo de Langmuir e uma capacidade máxima de adsorção em monocamada (q_{max}) de 364,96 mg g⁻¹. O GO foi preparado em laboratório, segundo método de Hummers. A adsorção de BPA em GO foi avaliada pela construção de ensaio cinético nas mesmas condições utilizadas para o CAP, além de avaliada a influência da massa de adsorvente (10-40 mg) e pH (2-12) sobre a capacidade de adsorção do material. O equilíbrio foi atingido em 360 minutos, e o maior q_e (35,50 mg g⁻¹) foi obtido quando utilizada a massa de 10 mg em pH 7. Os resultados indicam que o uso do CAP se mostrou mais interessante do que o GO para a remoção de BPA da água, nas condições utilizadas no estudo, já que um menor tempo de equilíbrio e um maior q_{max} foram obtidos com este material.

Palavras-chave: Tratamento de água. Disruptor endócrino. Adsorção. Nanomaterial. Óxido de grafeno.

ABSTRACT

KONZEN, Raquel de Almeida. **Application of pulverized carbon and graphene oxide to remove bisphenol A from water**. 2018. 80 p. Dissertation (Master in Environmental Science and Technology) – Postgraduate Program in Environmental Science and Technology, Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2018.

The presence of bisphenol A (BPA) in natural waters causes concern, as this compound is an endocrine disruptor with potential health effects even in low concentrations. Evidence that water treatment systems are not capable of removing this compound already exists, and it generates a necessity of more efficient ways to remove it from water. The aim of this work is to apply one pulverized activated carbon (PAC) and graphene oxide (GO) to remove BPA by the adsorption process. The adsorption of BPA in PAC was evaluated using 10 mg of adsorbent and 100 mg L⁻¹ BPA solution. PAC was also evaluated through the influence of mass (10-40 mg) and pH (2-12) over the adsorption capacity (q_e) of the material, in addition to an isotherm prepared using different solution concentrations (50-175 mg L⁻¹) of BPA. Equilibrium was reached in 120 minutes, and adsorption capacity increased with the use of 10 mg at pH 9. Adsorption in PAC was favorable, with a good fit to Langmuir model and a maximum monolayer adsorption capacity (q_{max}) of 364.96 mg g⁻¹. GO was prepared in laboratory, according to Hummers method. Adsorption in GO was evaluated through a kinetic study using the same conditions applied to PAC, in addition to a study of the influence of adsorbent mass (10-40 mg) and pH (2-12) over the adsorption capacity of the material. Equilibrium was reached in 360 minutes, and the larger q_e (35.50 mg g⁻¹) was obtained with 10 mg and pH 7. Results indicate that PAC is more interesting than GO to remove BPA from water, in the conditions applied in this study, since a lower equilibrium time and a higher q_{max} were obtained with this material.

Keywords: Water treatment. Endocrine disruptor. Adsorption. Nanomaterial. Graphene oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de especiação do bisfenol A	16
Figura 2 – Termos básicos envolvidos no processo de adsorção	18
Figura 3 – Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.....	20
Figura 4 – Estrutura do óxido de grafeno baseado no modelo de Lerf-Klinowski	30
Figura 5 – Etapas de preparação do óxido de grafeno.....	31
Figura 6 – Principais interações entre o grafeno e a molécula de BPA	32
Figura 7 – Fluxograma das principais etapas de produção do GO.....	34
Figura 8 – Etapas da produção de óxido de grafeno. Aspecto físico do material (A) durante a secagem, (B) pós-secagem, (C) pós-moagem, (D) ressuspensão em água e (E) durante a etapa de diálise	36
Figura 9 – Em (A) espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e (B) potencial de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão ativado pulverizado utilizado no estudo	42
Figura 10 – Difração de raios-X do carvão ativado pulverizado utilizado no estudo	42
Figura 11 – Imagem da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado pulverizado.....	44
Figura 12 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do óxido de grafeno purificado (preto) e do grafite <i>flake</i> utilizado como material de partida (vermelho). 45	
Figura 13 – Difração de raios-X (DRX) do (A) grafite utilizado como material de partida e (B) óxido de grafeno antes e após diálise	46
Figura 14 – Imagem da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do GO produzido no estudo, na região (A) 1 e (B) 2	48
Figura 15 – Cinética da remoção de BPA em CAP avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem	48
Figura 16 – Adsorção de BPA em CAP avaliada pelo modelo de difusão intrapartícula, em (A) todo o intervalo de tempo e (B) primeira porção linear	51
Figura 17 – Remoção de BPA em CAP avaliada pelos valores da capacidade de adsorção ($q_{e\ exp}$) do adsorvente.....	51
Figura 18 – Remoção de BPA em CAP em diferentes concentrações iniciais (C_0) de BPA . 54	
Figura 19 – Isoterma de adsorção de BPA em CAP, com dados ajustados aos modelos não-lineares de (A) Langmuir e (B) Freundlich	54
Figura 20 – Cinética da remoção de BPA em GO avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem	57
Figura 21 – Adsorção de BPA em GO avaliada pelo modelo de difusão intrapartícula, em (A) todo o intervalo de tempo e (B) primeira porção linear	59
Figura 22 – Remoção de BPA em GO avaliada pelos valores da capacidade de adsorção ($q_{e\ exp}$) do adsorvente.....	59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BPA	Bisfenol A
CAP	Carvão ativado pulverizado
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
RGO	Óxido de grafeno reduzido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PAC	Pulverized activated carbon
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Potencial de Carga Zero
UV-Vis	Ultravioleta-visível
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	13
2.1 <i>Objetivo geral</i>	13
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 <i>Características gerais do contaminante bisfenol A</i>	15
3.2 <i>Adsorção</i>	18
3.2.1 <i>Cinética de processos adsorptivos</i>	22
3.2.2 <i>Isotermas de adsorção</i>	23
3.3 <i>Adsorventes</i>	26
3.3.1 <i>Carvão ativado em processos de adsorção</i>	26
3.3.2 <i>Óxido de grafeno e sua aplicação como material adsorvente</i>	28
4 METODOLOGIA	33
4.1 <i>Reagentes</i>	33
4.2 <i>Equipamentos</i>	33
4.3 <i>Procedimentos analíticos</i>	34
4.3.1 <i>Preparação do óxido de grafeno</i>	34
4.3.2 <i>Caracterização do carvão ativado pulverizado e do óxido de grafeno</i>	36
4.3.3 <i>Remoção de BPA em carvão ativado pulverizado</i>	38
4.3.4 <i>Remoção de BPA em óxido de grafeno</i>	39
4.3.5 <i>Aplicação dos modelos cinéticos e de isoterma</i>	39
5 RESULTADOS	41
5.1 <i>Caracterização dos materiais adsorventes</i>	41
5.1.1 <i>Caracterização do carvão ativado pulverizado</i>	41
5.1.2 <i>Caracterização do óxido de grafeno</i>	44
5.2 <i>Remoção de BPA em carvão ativado pulverizado</i>	48
5.3 <i>Remoção de BPA em óxido de grafeno</i>	57
6 CONCLUSÕES	64
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço das práticas industriais e agrícolas, a qualidade da água se tornou uma grande fonte de preocupação. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017), já no ano de 2025, metade da população mundial estará vivendo em áreas sob estresse hídrico severo. Ainda, a falta de coleta e/ou tratamento de efluentes provenientes de áreas agrícolas, industriais e urbanas significa que uma porção considerável da população está consumindo, desde agora, água perigosamente contaminada com os mais diversos compostos (WHO, 2017). Mesmo quando o sistema de tratamento de água existe em uma determinada área, restam dúvidas sobre a eficiência dos sistemas convencionais em reter os chamados contaminantes emergentes (AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014; NETO; SARCINELLI, 2009).

Um contaminante presente na água que gera preocupações crescentes em relação ao seu potencial risco à saúde é o bisfenol A (BPA). O BPA é um dos compostos sintéticos mais utilizados no planeta, com uma produção estimada de 5 (cinco) milhões de toneladas somente nos Estados Unidos (JALAL et al., 2018). Este composto é utilizado para a produção de resinas fenólicas, poliacrilatos e poliésteres, mas principalmente para a produção de resinas epóxi e policarbonatos (SUNGUR; KÖROGLU; ÖZKAN, 2014). O BPA é comumente encontrado em embalagens de produtos alimentícios e, em decorrência de altas temperaturas, condições ácidas ou básicas, ou ainda devido à danos físicos, pode lixiviar e contaminar alimentos e bebidas (CUNHA et al., 2017). Este composto é um desregulador endócrino capaz de agir no organismo como o estrogênio, se ligando aos mesmos receptores celulares e alterando o equilíbrio hormonal existente no corpo humano. Mesmo em concentrações muito baixas, o estrogênio estimula uma resposta nas células, muitas das quais são fundamentais para o desenvolvimento fetal normal, a reprodução e a saúde do ser humano (ROBERTS, 2012). Todos os sistemas fisiológicos sensíveis à ação de hormônios são vulneráveis aos desreguladores endócrinos, incluindo o cérebro e o sistema neuroendócrino do hipotálamo; pituitária; tireóide; sistema cardiovascular; glândulas mamárias; tecido adiposo; pâncreas; ovário e útero em mulheres; próstata e testículos em homens (DIAMANTI-KANDARAKIS et al., 2009).

A presença de BPA tem sido detectada em águas superficiais e subterrâneas (CAREGHINI et al., 2015; SANTHI et al., 2012), além de solo e sedimentos (HUANG et al., 2012). Sua presença é causada pela atividade antropogênica, já que o composto não é

produzido naturalmente no ambiente, podendo ser liberado através da descarga direta em corpos d'água durante sua produção, devido à lixiviação de produtos que o contém ou após o descarte destes produtos em aterros sanitários (CAREGHINI et al., 2015; HUANG et al., 2012). No entanto, o que causa maior preocupação é a quantificação desses compostos na água bruta em sistemas de tratamento (MUHAMAD et al., 2016) e a permanência destes na água tratada (STACKELBERG et al., 2007), o que indica que o tratamento aplicado não foi efetivo.

Uma possibilidade interessante para a remoção de compostos orgânicos da água envolve o processo de adsorção. A adsorção traz como grande vantagem *design* e operação simples, e reduzida possibilidade de liberação de compostos tóxicos após o tratamento (SONG et al., 2011). O material adsortivo mais amplamente utilizado é o carvão ativado (BHATNAGAR et al., 2013), o qual possui muitos atrativos, como alta área específica (500 a 1500 m² g⁻¹), elevada microporosidade interna e amplo espectro de grupos funcionais de superfície (UTRILLA et al., 2011). Apesar do carvão ativado já ter demonstrado excelentes resultados na remoção de diversos microcontaminantes, algumas desvantagens tais como custo elevado, difícil regeneração, e perda de eficiência após a regeneração (JIUHUI, 2008), abrem espaço para melhorias.

Nos últimos anos, avanços nos estudos sobre nanomateriais têm trazido diversas oportunidades no desenvolvimento de processos de purificação de água (SAVAGE; DIALLO, 2005), sendo o grafeno um material carbonáceo que tem atraído grande atenção devido à suas excelentes características físico-químicas e mecânicas (RAMESHA et al., 2011). O grafeno é um material de duas dimensões constituído de uma única camada de carbonos com hibridização sp² (LONGLONG et al., 2014). Sua alta área específica teórica (2630 m² g⁻¹), estrutura plana (STOLLER et al., 2012), resistência mecânica (SHI et al., 2016), atividade antimicrobiana (HU et al., 2010) e propriedades químicas ajustáveis (SAJJAD; LEGHARI; IQBAL, 2017; SUNDARAM et al., 2008) fazem do grafeno um material ideal para processos de adsorção. O óxido de grafeno (GO), que nada mais é do que o grafeno funcionalizado com diferentes grupos oxigenados em sua superfície (WANG et al., 2013), está sendo investigado na remoção de diversos contaminantes da água, como pesticidas (MALIYEKKAL et al., 2013), microcistinas (PAVAGADHI et al., 2013), bisfenol A (BELE; SAMANIDOU; DELIYANNI, 2016), triclosan (WANG et al., 2017) e corantes (ELSAGH et al., 2017).

A presença de BPA em águas naturais e água tratada, aliada ao fato deste desregulador endócrino gerar efeitos adversos à saúde mesmo em baixas concentrações, evidencia a importância do estudo de adsorventes eficientes na remoção do composto da água, seja pela

avaliação de materiais bem fundamentados pela literatura, como os carvões ativados, assim como materiais novos em tratamento de água, como o óxido de grafeno.

Este estudo contribui na avaliação prática, em escala de bancada, de um carvão ativado pulverizado e óxido de grafeno na remoção de bisfenol A da água. O óxido de grafeno, devido à sua natureza hidrofílica (MOKKAPATI et al., 2015), foi escolhido já que sua maior dispersão em água, comparado com o grafeno, poderia auxiliar na remoção do contaminante. Os dados gerados por este estudo auxiliam na avaliação da aplicabilidade do óxido de grafeno, um material relativamente novo, em tratamento de água, assim como dá suporte à sistemas de tratamento que buscam um carvão ativado comercial eficiente na remoção deste desregulador endócrino da água.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Investigar a eficiência dos adsorventes carvão ativado pulverizado (CAP) e óxido de grafeno (GO) na remoção de bisfenol A em solução aquosa.

2.2 *Objetivos específicos*

- Realizar a síntese de óxido de grafeno pelo método de Hummers;
- Determinar a influência dos parâmetros tempo de contato, massa de adsorvente, pH da solução e concentração de bisfenol A sobre a adsorção do contaminante em carvão ativado pulverizado;
- Avaliar a influência dos parâmetros tempo de contato, massa de adsorvente e pH da solução sobre a eficiência do GO em pó na remoção de bisfenol A da água;
- Caracterizar os adsorventes CAP e GO através das técnicas de FTIR, DRX, MEV, análise de sorção/dessorção de N₂ e pH_{PCZ};
- Investigar, dentre os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, qual melhor descreve a remoção de BPA em CAP e GO;
- Averiguar, dentre os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich, qual melhor descreve a isoterma de adsorção de BPA em CAP.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Grande parte da água doce do planeta é usada para atividades relacionadas à agricultura, à indústria e às atividades domésticas, levando à contaminação da mesma por diversas classes de substâncias (SCHWARZENBACH et al., 2006). Estas podem ser classificadas como poluentes inorgânicos (espécies metálicas como cobalto, chumbo e mercúrio), poluentes orgânicos (corantes, pesticidas e disruptores endócrinos), e patógenos (vírus, bactérias e protozoários) (TAKA; PILLAY; MBIANDA, 2017).

Os desreguladores endócrinos são poluentes orgânicos que incluem tanto substâncias sintéticas (alquilfenóis, pesticidas, bisfenol A) quanto naturais (estrogênios naturais e fitoestrogênios) (BILA; DEZOTTI, 2007). Dentre os desreguladores endócrinos sintéticos, o bisfenol A gera preocupação crescente já que, devido ao seu uso intenso por parte da indústria na manufatura de policarbonatos, sua presença está sendo detectada em estações de tratamento de água, em níveis de ng L^{-1} à $\mu\text{g L}^{-1}$ (MUHAMAD et al., 2016). Em estudo que buscou avaliar a presença do composto em águas naturais, este foi detectado em todas as amostras de água superficial analisadas, sendo a maior concentração igual a $0,295 \mu\text{g L}^{-1}$, além de sua presença em duas amostras de água subterrânea ($0,007$ e $0,005 \mu\text{g L}^{-1}$) (RODRIGUEZ-MOZAZ; ALDA; BARCELÓ, 2004). Outro estudo que analisou um total de 65 artigos que continham dados de monitoramento de BPA apontou a presença do contaminante em água potável na América do Norte, Europa e Ásia, com uma frequência de detecção de 5%, 52% e 59%, respectivamente. Menores limites de detecção dos métodos utilizados são apontados como causa da maior frequência de detecção na Ásia e Europa, e não pela presença de maiores concentrações de BPA nestas localidades. Na América do Norte, os valores medianos para todas as fontes de água potável analisadas foram de $<0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ a $<1 \mu\text{g L}^{-1}$. Na Europa, valores medianos na faixa de $<0,0002 \mu\text{g L}^{-1}$ a $<0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ foram observados. Na Ásia, valores medianos de $<0,014 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,026 \mu\text{g L}^{-1}$ foram reportados, sendo $0,317 \mu\text{g L}^{-1}$ a maior concentração de BPA encontrada dentre as regiões avaliadas (ARNOLD et al., 2012).

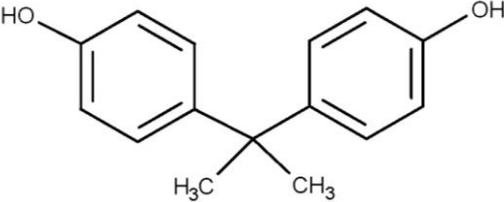
A Portaria de Consolidação nº 5 (PRC Nº 5), que em seu anexo XX dispõe sobre procedimentos de controle da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (referência a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011) (BRASIL, 2017), não contempla o contaminante BPA, o que ocorre também em outros países, devido à falta de

dados toxicológicos conclusivos que permitam a definição de uma concentração máxima permissível em águas de consumo (LIMA et al., 2017).

3.1 Características gerais do contaminante bisfenol A

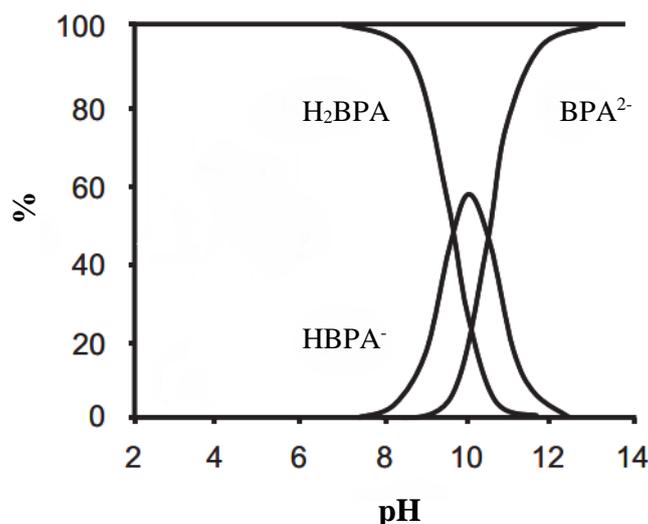
O bisfenol A (BPA) é um desregulador endócrino estrogênico (PATEL et al., 2013), utilizado como matéria prima na produção de policarbonatos desde os anos de 1950. Vários estudos demonstraram ao longo dos anos que o composto pode lixiviar dos recipientes plásticos para dentro dos alimentos ou bebidas, causando desde redução na fertilidade, até problemas no desenvolvimento cognitivo, diabetes, doenças cardiovasculares e obesidade (GLAUSIUSZ, 2014). As principais características físico-químicas do BPA podem ser visualizadas na Tabela 11.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do bisfenol A

Característica	Bisfenol A	Referência
		
Estrutura	2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	Ma et al. (2016)
Identidade		Shareef et al. (2006)
Fórmula	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	PUBCHEM (2018)
Massa molar / (g mol⁻¹)	228,1	PUBCHEM (2018)
pKa	9,6 a 10,2	Shareef et al. (2006)
		Tsai et al. (2006)
Ponto de fusão / °C	153,0	PUBCHEM (2018)
Ponto de ebulição / °C	360,5	PUBCHEM (2018)
Pressão de vapor / mmHg	4·10 ⁻⁸	PUBCHEM (2018)
Solubilidade em água / (mg L⁻¹)	300	Shareef et al. (2006)
LogK_{ow}	3,4	Patrolecco et al. (2004)

Através de estudo de modelagem molecular, utilizando o software SPARTAN 4.0, foram determinadas as seguintes dimensões para a molécula de bisfenol A: maior distância (entre os grupos hidroxila em ambos os anéis aromáticos), 0,94 nm; altura, 0,53 nm; largura do anel benzênico, 0,43 nm; volume, 0,70 nm³; área superficial, 4,32 nm²; e potencial eletrostático, de -45,6 a 34 eV (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005). O diagrama de especiação química do BPA pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de especiação química do bisfenol A



Fonte: Bautista-Toledo et al. (2014).

O pKa da molécula de bisfenol A se encontra na faixa de 9,6-10,2, indicando que sua ionização ocorre em pH 9-10, formando o ânion bisfenolato. É de se esperar, portanto, que em faixas mais alcalinas de pH (>10) exista uma repulsão eletrostática entre o ânion bisfenolato e a superfície do adsorvente, caso o material apresente uma densidade de cargas negativas nesta condição (TSAI; LAI; SU, 2006). Pelo diagrama (Figura 1), percebe-se que ocorrem duas desprotonações na molécula de BPA, uma iniciando-se em torno de pH 8, e a segunda ocorrendo próximo a pH 9 (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005).

Em estudo que avaliou a concentração de BPA em água de rio e sedimentos, as altas concentrações encontradas foram associadas principalmente ao despejo de efluentes industriais no rio estudado (CHEN; CHOU, 2016). Stackelberg et al. (2007), avaliando a eficiência de um sistema convencional de tratamento na remoção de 113 compostos orgânicos da água, verificaram que a detecção de BPA se deu em 67% das amostras de água bruta analisadas (maior concentração igual à 0,36 µg L⁻¹). Após o tratamento, 17% das amostras ainda continham BPA, com a maior concentração igual a 0,22 µg L⁻¹ (STACKELBERG et al., 2007), o que indica que o sistema de tratamento utilizado apresentou reduzida capacidade de remoção do contaminante.

Depois de adentrar o ambiente, são vários os processos bióticos e abióticos envolvidos na dispersão e degradação deste contaminante. Além de se misturar na coluna d' água, o BPA pode sofrer biodegradação, adsorção em sólidos suspensos e sedimentos, e possivelmente fotodegradação (STAPLES et al., 1998). O contaminante é rapidamente biodegradado em águas naturais, com um tempo de meia vida entre 0,5 e 3 dias (KLECKA et al., 2001).

Hidrólise e volatilização não são rotas esperadas de degradação ou dispersão da molécula em águas naturais. Na atmosfera, o vapor de BPA é sujeito à fotodegradação (STAPLES et al., 1998). Mesmo sendo degradado rapidamente e por diferentes rotas, o BPA é detectado nas mais diversas matrizes (Tabela 2), o que sugere que os processos de autodepuração e tratamento não estão sendo suficientes para reduzir a concentração deste contaminante no meio ambiente.

Como pode ser visualizado na Tabela 2, a presença de BPA no ambiente é um problema que afeta diversas localidades, não sendo encontrado somente em água de rio, mas também em ambiente marinho, sedimentos e ar. Em águas naturais, são reportados valores que se encontram geralmente entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$. Sua presença também é reportada em organismos vivos. Além de organismos aquáticos apresentarem contaminação com o composto, como a concentração reportada de 120 pg g^{-1} em tecido neural de peixe (RENZ et al., 2013), níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ podem ser encontrados em fluidos humanos, como sangue, urina, leite materno e fluido amniótico (KURODA et al., 2003; MINATOYA et al., 2018), o que é preocupante já que o contaminante pode causar efeitos adversos à saúde humana mesmo em concentrações extremamente baixas (MUHAMAD et al., 2016).

Tabela 2 - Concentrações ambientais de bisfenol A (BPA) reportadas na literatura

Local	Matriz	Maior concentração reportada	Referência
EUA	Água de rio	$15,40 \text{ ng L}^{-1}$	Renz et al. (2013)
Taiwan	Água de rio	$392,00 \mu\text{g L}^{-1}$	Chen; Chou (2016)
Brasil	Água de rio	$198,66 \text{ ng L}^{-1}$	Weber et al. (2017)
Brasil	Água de rio	$39,86 \mu\text{g L}^{-1}$	Lopes et al. (2016)
Brasil	Água de rio	$12,61 \mu\text{g L}^{-1}$	Froehner et al. (2011)
Alemanha	Água de rio	$110,00 \text{ ng L}^{-1}$	Stachel et al. (2003)
Singapura	Água marinha	$0,19 \mu\text{g L}^{-1}$	Basheer; Lee (2004)
Alemanha	Sedimento	$379,00 \mu\text{g kg}^{-1}$	Stachel et al. (2003)
Itália	Sedimento	$0,60 \mu\text{g g}^{-1}$	Patrolleco et al. (2004)
Índia	Ar	$17.400,00 \text{ pg m}^{-3}$	Fu; Kawamura (2010)
Nova Zelândia	Ar	$1.480,00 \text{ pg m}^{-3}$	Fu; Kawamura (2010)

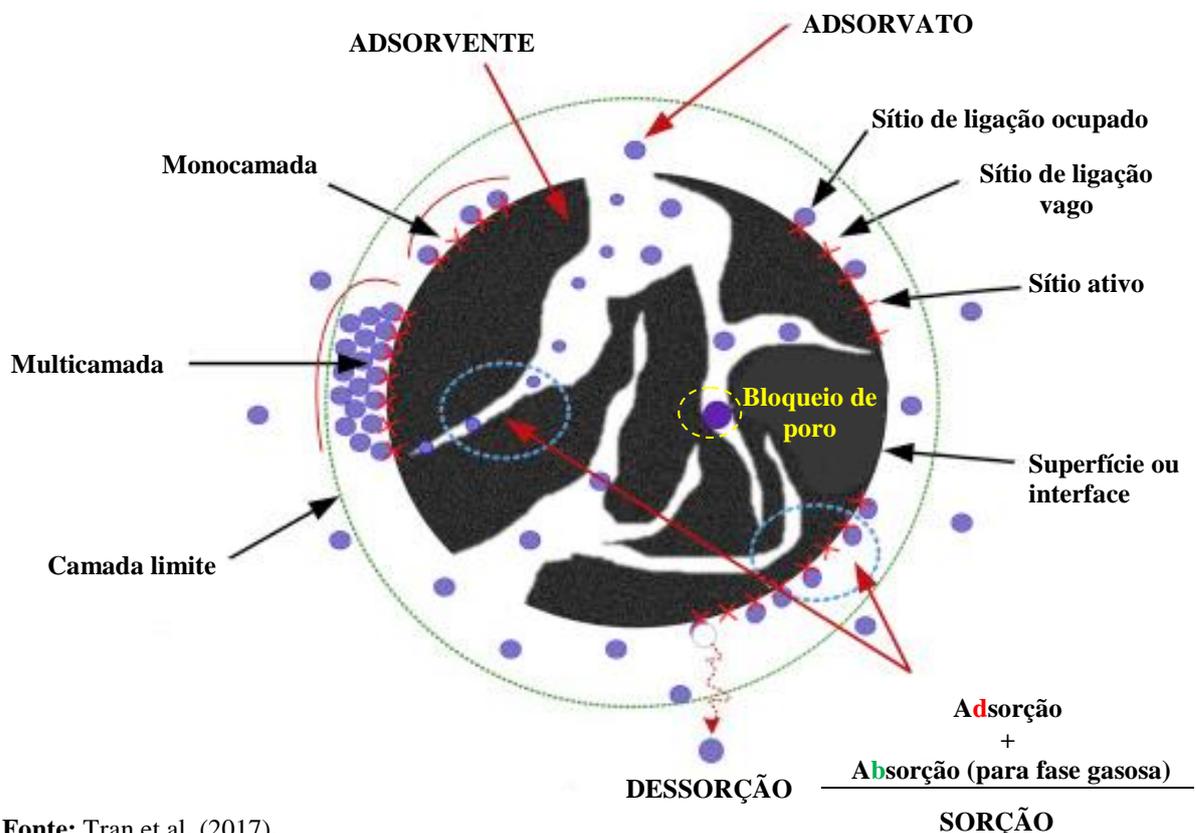
Fetos e recém-nascidos são particularmente suscetíveis aos malefícios do BPA, pois não conseguem metabolizar e excretar o composto com a mesma eficiência que pessoas com o fígado bem desenvolvido (ROBERTS, 2012). Por apresentar em sua estrutura dois grupos fenólicos, o BPA pode interagir com receptores de estrogênio nas células, tendo um papel importante em diversos distúrbios endócrinos, incluindo infertilidade, puberdade precoce, tumores hormônio-dependentes (câncer de mama e próstata) e vários outros distúrbios metabólicos, como a síndrome dos ovários policísticos (KONIECZNA; RUTKOWSKA; RACHOŃ, 2015). Correlações positivas foram encontradas entre a presença do composto no

organismo e o aumento no diagnóstico de doenças cardiovasculares, diabetes tipo-2, endometriose, nascimentos prematuros, aumento de biomarcadores de *stress* oxidativo (ROCHESTER, 2013), entre outros. A toxicidade aguda gerada pelo composto se encontra na faixa de 1.000-10.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para espécies marinhas e de água doce (KANG; AASI; KATAYAMA, 2007).

3.2 Adsorção

São inúmeros os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no limite entre duas fases. No desenvolvimento de processos de adsorção, trabalha-se basicamente com a interação entre um fluido (gás ou líquido) em contato com uma fase sólida (DABROWSKI, 2001). A superfície onde ocorre a adsorção é o adsorvente, enquanto que o material concentrado ou adsorvido sobre esta superfície é denominado adsorvato (NETO et al., 2013). Conceitos e termos básicos utilizados em processos adsorptivos podem ser visualizados na Figura 2.

Figura 2 - Termos básicos envolvidos no processo de adsorção



Fonte: Tran et al. (2017).

Apesar de a adsorção ser classificada de diferentes maneiras, como localizada/não-localizada, negativa/positiva, estática/dinâmica, entre outras, sua classificação baseada na força das ligações envolvidas é mais comum (adsorção física e adsorção química). A adsorção física envolve interações fracas associadas às forças de van der Waals, enquanto que a troca ou partilha de elétrons são os principais fatores envolvidos na adsorção química (NASCIMENTO et al., 2014). A adsorção química possui características distintas, como a formação de monocamada, alto grau de especificidade (depende do número de sítios ativos), podendo ser tanto endotérmica quanto exotérmica. A adsorção física ocorre por formação de multicamadas, possui baixo grau de especificidade (não localizada) e é exotérmica (NETO et al., 2013). O calor envolvido na fisissorção se encontra, geralmente, abaixo de 10 kcal mol^{-1} , na mesma ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção se encontra acima de 20 kcal mol^{-1} . Outra característica utilizada para diferenciar a adsorção física e química é a velocidade com que ambas ocorrem; porém não é possível utilizar somente esta característica para sugerir se um processo é físico ou químico. A adsorção física é geralmente rápida, não ativada e reversível (RUTHVEN, 1984), mas pode ser lenta se estiver ocorrendo em um adsorvente poroso (NASCIMENTO et al., 2014). A adsorção química é ativada, possivelmente lenta e irreversível (RUTHVEN, 1984), no entanto, pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada (NASCIMENTO et al., 2014). As principais diferenças entre adsorção física e química estão resumidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais diferenças entre adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	Possível em uma faixa ampla de temperaturas
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não ocorre transferência de elétrons apesar de poder ocorrer polarização do adsorvato	Transferência de elétrons ocorre, levando à formação de ligações entre o adsorvato e a superfície

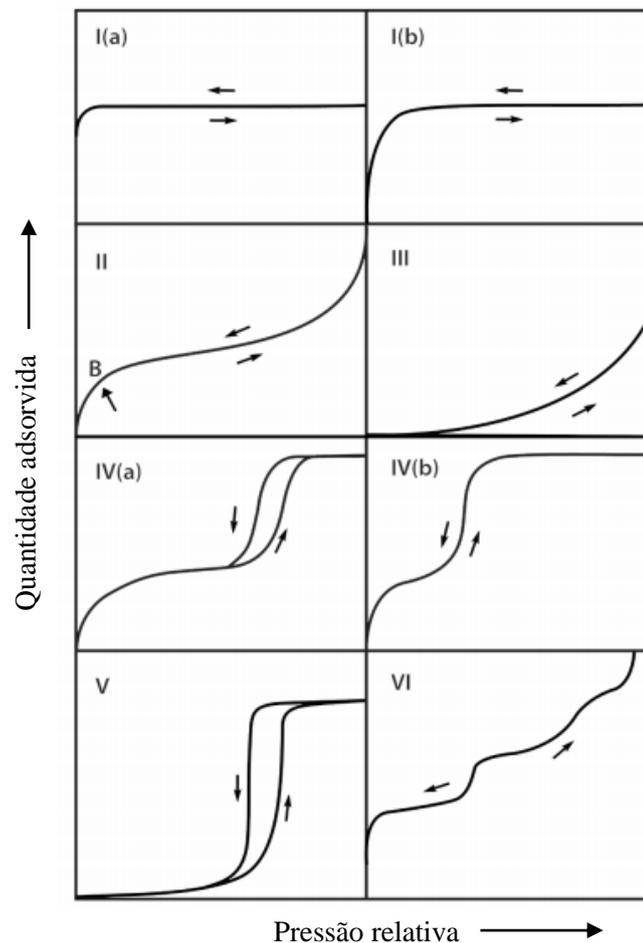
Fonte: Ruthven (1984).

A adsorção é um processo influenciado por muitos fatores, como tempo de contato, temperatura, dosagem de adsorvente, pH e concentração inicial do contaminante (JAVADIAN; GHAEMY; TAGHAVI, 2014). De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), uma isoterma de adsorção é a função que relaciona a

quantidade de adsorvato adsorvido pela pressão (ou concentração) do adsorvato na fase fluida, em condições de equilíbrio (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015). As isotermas de adsorção podem assumir seis diferentes formas, segundo classificação da IUPAC (

Figura 3), e cada uma reflete a relação que existe entre a adsorção e a porosidade do adsorvente. Os seis tipos de isoterma são característicos de adsorventes microporosos (tipo I), não-porosos ou macroporosos (tipos II, III e VI) ou ainda mesoporosos (tipos IV e V) (ALOTHMAN, 2012).

Figura 3 - Classificação IUPAC das isotermas de adsorção



Fonte: Thommes et al. (2015).

A isoterma reversível do tipo I indica que a quantidade adsorvida no material se aproxima de um valor limite à medida que a pressão relativa (P/P_0) tende a 1 (um). Este tipo de isoterma é obtido quando a adsorção é limitada, no máximo, a poucas camadas. Essa condição é encontrada em quimissorção, onde a aproximação a um comportamento

assintótico indica que todos os sítios superficiais foram ocupados. No caso da adsorção física, isotermas obtidas de materiais microporosos geralmente são do tipo I, onde o alcance a um limite é governado pelo volume de microporos acessíveis e não pela área superficial interna (LOWELL et al., 2006; SING et al., 1985). Para adsorção de nitrogênio e argônio a 77 K e 87 K, a isoterma do tipo I(a) é gerada por materiais microporosos que apresentam principalmente microporos de menor tamanho (largura $< \sim 1$ nm). Isotermas do tipo I(b) são encontradas em materiais que apresentam distribuição sobre uma faixa grande de tamanhos de poro, incluindo microporos de maior tamanho e possivelmente mesoporos menores ($< \sim 2,5$ nm) (THOMMES et al., 2015).

Isotermas reversíveis do tipo II são obtidas na fisissorção de muitos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos, onde uma adsorção em mono-multicamadas irrestrita pode ocorrer. O ponto de inflexão nesta isoterma é chamado de ponto B, e indica o estágio onde a cobertura em monocamada está completa e onde a adsorção em multicamadas começa a ocorrer (LOWELL et al., 2006; THOMMES et al., 2015).

A isoterma reversível de tipo III não apresenta um ponto B, e é convexa durante toda a faixa de valores de P/P_0 . Isto indica que as interações de atração entre adsorvato-adsorvente são fracas, e de que as interações adsorvato-adsorvato possuem um papel importante. Isotermas deste tipo não são comuns, mas ocorrem, como na adsorção de nitrogênio em polietileno (LOWELL et al., 2006; SING et al., 1985).

Isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015). A característica mais marcante da isoterma de tipo IV é a histerese, associada à ocorrência de condensação nos poros do adsorvente. O limite alcançado em maiores valores de P/P_0 indica o completo preenchimento de poro do adsorvente. A parte inicial da isoterma pode ser associada à adsorção mono-multicamada como no caso da isoterma de tipo II (LOWELL et al., 2006; SING et al., 1985). No caso da isoterma do tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede certo valor limite, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura utilizada. A isoterma completamente reversível do tipo IV(b) ocorre em adsorventes que apresentam mesoporos de menor largura (THOMMES et al., 2015).

A isoterma de tipo V é incomum, e indica condensação em poros e histerese. A primeira porção desta isoterma é relacionada com a isoterma de adsorção do tipo III, indicando uma interação fraca entre o adsorvente e o adsorvato, mas é obtida para alguns adsorventes porosos (LOWELL et al., 2006; SING et al., 1985).

A isoterma do tipo VI é um caso especial, que representa a adsorção multicamada em etapas, em uma superfície uniforme e não porosa. A inclinação dos degraus depende da homogeneidade da superfície do adsorvente, da natureza do adsorvato e da temperatura (LOWELL et al., 2006).

3.2.1 Cinética de processos adsortivos

A cinética de adsorção é uma expressão que relaciona a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida com o tempo. Este processo é governado por três principais fenômenos: transferência de massa externa; difusão no poro; e difusão na superfície do poro (NASCIMENTO et al., 2014). A determinação da cinética de adsorção é essencial, já que permite otimizar o processo adsortivo, determinar a capacidade de adsorção do material e projetar com eficiência um sistema real de tratamento (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Há diferentes modelos utilizados para descrever os dados de um estudo cinético. Na maioria dos sistemas envolvendo processos de adsorção sólido/líquido, o modelo que melhor representa a cinética de adsorção é o modelo de pseudo-segunda ordem (PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013). O modelo de pseudo-primeira ordem, apesar de muito utilizado, só se ajusta bem aos primeiros 20 a 30 minutos de tempo de contato. Além disso, é necessário fazer uso de tentativa e erro para obter o valor desconhecido da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), a fim de analisar os dados pela equação de pseudo-primeira ordem (HO; McKAY, 1998; TRAN et al., 2017). Weber e Morris desenvolveram o modelo de difusão intrapartícula em 1962 (WU; TSENG; JUANG, 2009) e, de acordo com este modelo, se a adsorção de um soluto é controlada pelo processo de difusão, um gráfico da capacidade de adsorção no tempo t (q_t) versus a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) deverá gerar uma linha reta (CHAKRAPANI et al., 2010). O valor de q_t é calculado a partir da Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

onde q_t representa a razão entre a massa de contaminante/adsorvente no tempo t (mg g^{-1}); C_0 a concentração inicial de contaminante (mg L^{-1}); C_t a concentração do contaminante no tempo t (mg L^{-1}); V o volume de solução (L); e m a massa de adsorvente empregada (g) (COONEY, 1998; ERHAYEM et al., 2015).

As equações dos modelos cinéticos comumente utilizados em estudos adsorptivos podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Modelos cinéticos utilizados em ensaios de adsorção em batelada

Modelo	Equação	Equação linearizada	Número da equação
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2.303}$	(2)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	(3)
Difusão Intrapartícula		$q_t = k_p \cdot \sqrt{t} + C$	(4)

Nota: (q_e) razão entre a massa de contaminante/adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); (q_t) razão entre a massa de contaminante adsorvido no tempo t e massa de adsorvente (mg g^{-1}); (k_1) constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); (k_2) constante do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); (C) constante associada à largura da camada limite (mg g^{-1}); (k_p) constante do modelo de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

Fonte: Tran et al. (2017).

3.2.2 Isotermas de adsorção

A passagem de uma substância da fase gasosa ou líquida para uma fase sólida pode ser corretamente estudada e descrita por isotermas, curvas que descrevem a retenção de uma substância em um sólido em diferentes concentrações (LIMOUSIN et al., 2007). Para a construção das isotermas, tanto a concentração residual do contaminante no equilíbrio (C_e), quanto a razão entre a massa de contaminante/adsorvente ($q_{e \text{ exp}}$) são utilizadas. A relação matemática que correlaciona estes parâmetros está representada na Equação 5 (COONEY, 1998).

$$q_{e \text{ exp}} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

onde $q_{e \text{ exp}}$ representa a razão entre a massa de contaminante/adsorvente no equilíbrio, obtida experimentalmente (mg g^{-1}); C_0 a concentração inicial de contaminante (mg L^{-1}); C_e a concentração do contaminante no equilíbrio (mg L^{-1}); V o volume de solução (L); e m a massa de adsorvente empregada (g) (COONEY, 1998; ERHAYEM et al., 2015).

Os modelos de isoterma descritos por Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (FAUST; ALY, 1987), seguido pelos modelos de Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson (TRAN et al., 2017). Já o modelo de Brunauer-Emmet-Teller é normalmente aplicado para a

obtenção da área específica de sólidos porosos. O estudo dos dados de equilíbrio de adsorção por diferentes modelos é importante, pois os parâmetros são utilizados na construção do sistema real de tratamento, permitindo a otimização do uso do adsorvente em estudo (TAN; HAMEED, 2010). As equações destes modelos podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Modelos de isoterma de adsorção e respectivas equações

Modelo	Equação	Equação linearizada	Número da equação
Langmuir	$q_{\varepsilon \text{ exp}} = \frac{q_{\text{max}} b C_{\varepsilon}}{1 + b C_{\varepsilon}}$	$\frac{C_{\varepsilon}}{q_{\varepsilon \text{ exp}}} = \frac{1}{b q_{\text{max}}} + \frac{C_{\varepsilon}}{q_{\text{max}}}$	(6)
	$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_0)}$		(7)
Freundlich	$q_{\varepsilon \text{ exp}} = K_F C_{\varepsilon}^{1/n}$	$\log q_{\varepsilon \text{ exp}} = \log K + \frac{1}{n} \log C_{\varepsilon}$	(8)
Dubinin–Radushkevich	$q_{\varepsilon \text{ exp}} = q_m \exp(-B \varepsilon^2)$	$\ln q_{\varepsilon \text{ exp}} = \ln q_m - (B \varepsilon^2)$	(9)
Redlich-Peterson	$q_{\varepsilon \text{ exp}} = \frac{K_{RP} C_{\varepsilon}}{1 + \alpha_{RP} C_{\varepsilon}^g}$		(10)
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1) p}{V_m c p_0}$		(11)

Nota: ($q_{\varepsilon \text{ exp}}$) razão entre a massa de contaminante/adsorvente no equilíbrio, obtida experimentalmente (mg g^{-1}); (b) constante de Langmuir (L mg^{-1}); (q_{max}) capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg g^{-1}); (R_L) fator de separação; (K_F) constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$); (n) fator de heterogeneidade (adimensional); (B) constante relacionada à energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$); (q_m) capacidade de saturação teórica (mg g^{-1}); (ε) potencial de Polanyi; (K_{RP}) e (α_{RP}) constantes de Redlich-Peterson (L g^{-1}) e (mg L^{-1})^g respectivamente; (g) adimensional; (p_0) pressão de vapor de saturação; (V_m) capacidade em monocamada; (c) aproximadamente igual à exponencial de $[(\Delta H_L - \Delta H_1)/RT]$.

Fonte: Cooney (1998); Elmoubarki et al. (2015); Erhayem et al. (2015); Mall et al. (2005); Shaw (1992).

O modelo de Langmuir parte dos seguintes princípios: (1) as moléculas são adsorvidas em sítios definidos presentes na superfície do adsorvente, sendo que todos os sítios apresentam a mesma energia de adsorção; (2) a adsorção é reversível; (3) quando o adsorvato ocupa um sítio, este sítio se torna indisponível para outra adsorção ocorrer; (4) não existe interação entre as moléculas adsorvidas; (5) ocorre a formação de uma monocamada; (6) o adsorvente é estruturalmente homogêneo; e (7) a intensidade das forças de atração intermoleculares cai rapidamente com a distância (RANGABHASHIYAM et al., 2014; TRAN et al., 2017). Existem quatro formas linearizadas para o modelo de Langmuir, sendo apresentada na Tabela 4 a forma descrita por Hanes-Woolf. Cada uma das formas possui certas limitações, sendo a limitação da linearização de Hanes-Woolf causada pelo fato de C_e (concentração do contaminante no equilíbrio) e $C_e/q_{\varepsilon \text{ exp}}$ (razão entre a concentração e a

capacidade de adsorção no equilíbrio) não serem independentes, fazendo com que a correlação entre estas duas variáveis seja superestimada (esta equação pode ser ajustada adequadamente para dados que não se enquadram no modelo de Langmuir) (TRAN et al., 2017). Outro parâmetro obtido pelo modelo de Langmuir é o fator de separação (R_L). Valores de $R_L > 1$ indicam um processo desfavorável, $R_L = 1$ uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica um processo favorável e $R_L = 0$ um processo irreversível (DOTTO et al., 2011).

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida que descreve uma adsorção não-ideal e reversível, não restrita a formação de monocamada (FOO; HAMEED, 2010). O modelo é uma expressão empírica que considera uma distribuição exponencial dos sítios e suas energias (FAUST; ALY, 1987) e pode ser aplicada para adsorção em multicamadas (FOO; HAMEED, 2010). Ao contrário do modelo de Langmuir, Freundlich não assume que o volume de moléculas adsorvidas deva atingir um valor limite (SHAW, 1992) à medida que C_e aumenta, implicando que a equação deva falhar em altas concentrações (COONEY, 1998).

Outro modelo muito utilizado para a descrição dos dados de equilíbrio é o de Dubinin-Radushkevich (D-R). Este modelo empírico assume que a adsorção ocorre através de um mecanismo de preenchimento dos volumes de poro, decrescendo a energia de adsorção à medida que o volume ocupado aumenta (SOTELO et al., 2002). O modelo de Dubinin-Radushkevich foi desenvolvido para levar em conta os efeitos da estrutura porosa do adsorvente utilizado (TRAN et al., 2017). O parâmetro ε (potencial de Polanyi) é obtido através da Equação 12, onde R , T e C_e representam a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), a temperatura absoluta (K) e a concentração no equilíbrio do contaminante (mg L^{-1}), respectivamente (FOO; HAMEED, 2010).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

O modelo empírico de Redlich-Peterson é uma equação que incorpora três parâmetros e surgiu como uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich (TRAN et al., 2017; WU et al., 2010). Este modelo de isoterma possui uma dependência linear com a concentração no numerador e uma função exponencial no denominador, o que como um todo, representa o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações, sendo aplicado tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017). Se o valor de g (Equação 9) se encontra fora do intervalo de 0–1, os dados não são adequadamente explicados pela equação de Redlich-Peterson (TRAN et al., 2017; WU et al., 2010).

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é uma extensão ao tratamento de Langmuir, possibilitando a avaliação de adsorção multicamada (TARAFDER; MAZZOTTI, 2012). A equação de BET, também descrita na Tabela 4, se baseia na suposição de que a entalpia de adsorção (ΔH_1) é aplicada à primeira camada, enquanto a entalpia de liquefação (ΔH_L) do vapor em questão é aplicada à adsorção na segunda camada e camadas subsequentes. A capacidade em monocamada, V_m , pode ser usada para calcular a área específica de um adsorvente, caso a área efetiva ocupada por uma determinada molécula seja conhecida. Um gráfico de $p/V(p_0 - p)$ versus p/p_0 gera uma linha reta de coeficiente angular $(c-1)/V_m c$ e coeficiente linear igual à $1/V_m c$ (SHAW, 1992), permitindo a determinação da área específica.

Na adsorção ocorrendo em solução, a adsorção física é mais comum do que a quimissorção, embora a última possa também ocorrer. A adsorção de um soluto em solução é usualmente restrita à formação de uma monocamada, já que as interações sólido-soluto, embora fortes o bastante para competir com sucesso com as interações sólido-solvente na primeira monocamada, não o são nas camadas subsequentes. No entanto, a adsorção em multicamadas já foi observada em vários casos (SHAW, 1992).

3.3 Adsorventes

3.3.1 Carvão ativado em processos de adsorção

O carvão ativado é uma forma amorfa de carbono, especialmente tratado para se obter um produto final com alta área superficial e estrutura de poros bem desenvolvida (ALSLAIBI et al., 2013). O uso de variados tratamentos térmicos e atmosferas reativas permite criar carvões ativados com diferentes características. O material de partida também influencia o material final, sendo interessante que este contenha uma alta porcentagem de carbono, baixa porcentagem de material inorgânico (cinzas), seja acessível em grandes quantidades e de baixo custo (LOREDO-CANCICO et al., 2013). As propriedades mais importantes do carvão ativado são as texturais (porosidade e área superficial) e os grupos químicos de superfície (MOLINER, 2016).

O carvão ativado é aplicado na remoção de diversos contaminantes, incluindo pesticidas (HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009), corantes (DJILANI et al., 2015), fármacos (FU et al., 2017) e metais (KARNIB et al., 2014). A remoção de bisfenol A em

diferentes carvões e condições operacionais também é reportada na literatura, como pode ser visualizado na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados da literatura referentes à remoção de bisfenol A em carvão ativado (CA)

Origem CA	q_e (mg g ⁻¹)	pH ótimo	Massa (mg)	V (mL)	C (mg L ⁻¹)	Rotação (rpm)	Referência
Comerciais modificados (G)	392,9 424,9	9	10	100	60	150	Liu et al. (2009)
Casca de batata (G)	454,6	3	10	20	100	160	Arampatzidou; Deliyanni (2016)
Casca de coco e betuminoso (P)(G)	328,3 263,2	3 e 9*	500	2000	60	400	Tsai; Lai; Su (2006)
Comerciais e casca de amêndoa (G)	129,6 263,1	2	100	100	50-350	-	Bautista-Toledo et al. (2005)

Nota: (G) granular; (P) pulverizado; (V) volume (mL); (C) concentração (mg L⁻¹); (q_e) capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹); (*) o pH ótimo para o carvão de casca de coco foi igual a 3, e para o carvão betuminoso foi igual a 9.

A adsorção de bisfenol A em carvão ativado é regida fundamentalmente pela natureza química da superfície do carvão e do pH da solução (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005), sendo que a estrutura e distribuição de poros também afeta diretamente a capacidade dos carvões em reter o contaminante (ARAMPATZIDOU; DELIYANNI, 2016). Percebe-se pelos dados da Tabela 5, que a maior capacidade de adsorção obtida, dentre os carvões pesquisados, foi o carvão ativado granular obtido a partir de cascas de batata (454,6 mg g⁻¹), seguido de dois carvões granulares comerciais modificados (392,9 e 424,9 mg g⁻¹).

No primeiro caso, diferentes agentes de ativação (H₃PO₄, KOH e ZnCl₂) e temperaturas de carbonização (400, 600 e 800 °C) foram utilizados para produzir carvões ativados a partir de casca de batata. A maior capacidade de adsorção foi obtida com pH igual à 3 e temperatura de 25 °C em carvão ativado com ácido fosfórico e carbonizado à 400 °C. Este carvão apresentou menor área superficial se comparado com os outros carvões produzidos pelo estudo, mas possuía maior volume de mesoporos e microporos (ARAMPATZIDOU; DELIYANNI, 2016). Esta foi a característica (estrutura de mesoporos e microporos bem desenvolvida) considerada como responsável pela maior remoção de BPA do meio líquido.

O pH ótimo (pH em que maior remoção é obtida) geralmente se encontra em uma faixa ácida ou levemente alcalina. A adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado é baseada, normalmente, em interações π - π entre os elétrons presentes no anel aromático do contaminante e aqueles presentes no plano basal do carvão ativado (LIU et al., 2009). O

bisfenol A é uma molécula que contém dois anéis aromáticos, já tendo sido observada uma vantagem em se trabalhar com o pH da solução próximo ao pH_{PCZ} do adsorvente. Isto porque, nesta condição, o carvão apresentará uma densidade de carga superficial próxima à zero, facilitando a interação entre o contaminante e o adsorvente. A queda na eficiência em pH extremamente básico é esperada já que, nesta condição, uma repulsão eletrostática ocorrerá entre o ânion bisfenolato e o carvão negativamente carregado (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005).

Embora o carvão ativado venha sendo utilizado como adsorvente há muito tempo, existem desvantagens na sua aplicação. Pode-se citar, como limitações, um longo tempo necessário para o equilíbrio (na ordem de horas), baixa remoção de micropoluentes hidrofílicos, e uma regeneração que exige altas temperaturas (500 - 900 °C) e não recupera completamente a performance do material (ALSBAIEE et al., 2016), trazendo um interesse por materiais novos e mais vantajosos.

3.3.2 Óxido de grafeno e sua aplicação como material adsorvente

As tecnologias de purificação de água têm utilizado, historicamente, carvões ativados de alta área superficial para processos como descoloração e remoção de íons metálicos. No entanto, comparado com os carvões ativados, a obtenção de óxido de grafeno pode ser realizada a temperatura ambiente com princípios da *soft chemistry*, além de bom custo benefício para produção em larga escala (ANDRIJANTO et al., 2018; GAO et al., 2011).

3.3.2.1 Características gerais do óxido de grafeno

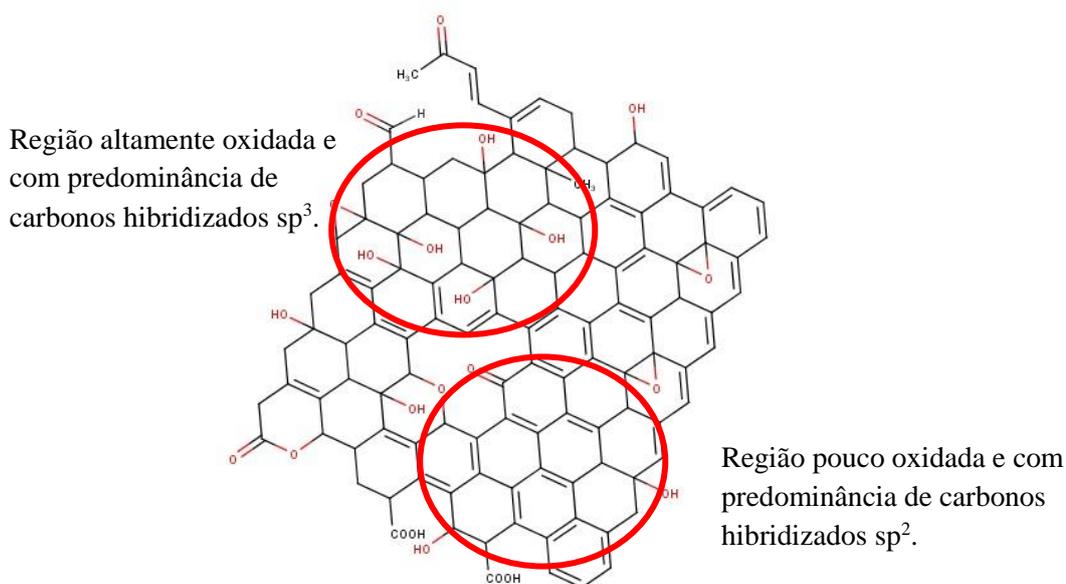
O óxido de grafeno (GO) nada mais é do que o grafeno funcionalizado com diferentes grupos oxigenados em sua superfície (WANG et al., 2013). O grafeno (G) é um material constituído de uma rede bidimensional de carbonos com hibridização sp^2 , arranjados em anéis de seis membros (LIU; CHEN, 2014) que apresenta uma área superficial teórica de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (STOLLER et al., 2012) e estrutura plana, o que traz grandes vantagens na aplicação deste material como adsorvente. A área superficial teórica do grafeno é maior do que a do grafite ($\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e duas vezes maior do que a de nanotubos de carbono ($1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (BROWNSON; BANKS, 2010). O GO possui um caráter ácido ($pK_a \sim 3-4$) e apresenta a possibilidade de agir como um agente oxidante, devido ao seu elevado potencial

de redução. A combinação destas características faz com que o material possa ser utilizado como um catalisador em diversas reações (DREYER et al., 2014). É um material que apresenta excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (LIU et al., 2011; WANG et al., 2013). Estas incluem uma alta mobilidade eletrônica intrínseca ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (BOLOTIN et al., 2008), alto módulo de Young ($\sim 1,0 \text{ TPa}$) e condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), e sua transmitância óptica ($\sim 97,7\%$) e boa condutividade elétrica fazem com que haja interesse na sua aplicação em eletrodos condutores transparentes (ZHU et al., 2010). Sua aplicação é ampla e inclui sensores eletroquímicos (GAO et al., 2014), armazenamento de hidrogênio (WANG et al., 2009) e de energia (XU et al., 2010), e transporte de medicamentos pelo corpo (LIU et al., 2011).

Estudos recentes demonstram que materiais baseados em grafeno possuem um bom potencial para aplicação em remediação ambiental em sistemas de tratamento de água (MALIYEKKAL et al., 2013; SAJJAD; LEGHARI; IQBAL, 2017), graças à características como alta área superficial (ZHU et al., 2010), reduzida citotoxicidade (HU et al., 2010), ação bactericida (HU et al., 2010), alta resistência mecânica (SHI et al., 2016) e propriedades químicas ajustáveis (SAJJAD; LEGHARI; IQBAL, 2017; SUNDARAM et al., 2008). Em estudo que buscou avaliar a remoção de pesticidas da água utilizando óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, foi verificado que a capacidade de remoção dos materiais devido à mudanças no pH da solução ou presença de íons interferentes não foi alterada. Isto é uma excelente vantagem na aplicação real do material em efluentes industriais ou tratamento de água (MALIYEKKAL et al., 2013).

A estrutura mais aceita para o óxido de grafeno é baseada no modelo de Lerf-Klinowski (Figura 4). O modelo de Lerf-Klinowski propõe que a estrutura do óxido de grafeno é constituída de duas regiões distintas. Uma região pouco funcionalizada, constituída predominantemente por carbonos com hibridização sp^2 organizados em anéis benzênicos não oxidados, e uma segunda região altamente oxidada e constituída predominantemente por carbonos com hibridização sp^3 . Estas “ilhas” altamente oxidadas são formadas principalmente por grupos hidroxila e epóxido, enquanto que grupos $-\text{COH}$ e $-\text{COOH}$ se encontram nas extremidades da estrutura (DREYER et al., 2014; LERF; KLINOWSKI, 1998). Anéis aromáticos, duplas ligações e grupos epóxido geram uma estrutura praticamente plana. Os átomos de carbono ligados à grupos OH formam uma estrutura tetraédrica levemente distorcida, formando áreas enrugadas na superfície do material (LERF; KLINOWSKI, 1998). O GO pode ser disperso em solução aquosa e, dependendo do grau de oxidação, pode servir como isolante elétrico ou material semicondutor (GOMES et al., 2016).

Figura 4 - Estrutura do óxido de grafeno baseado no modelo de Lerf-Klinowski



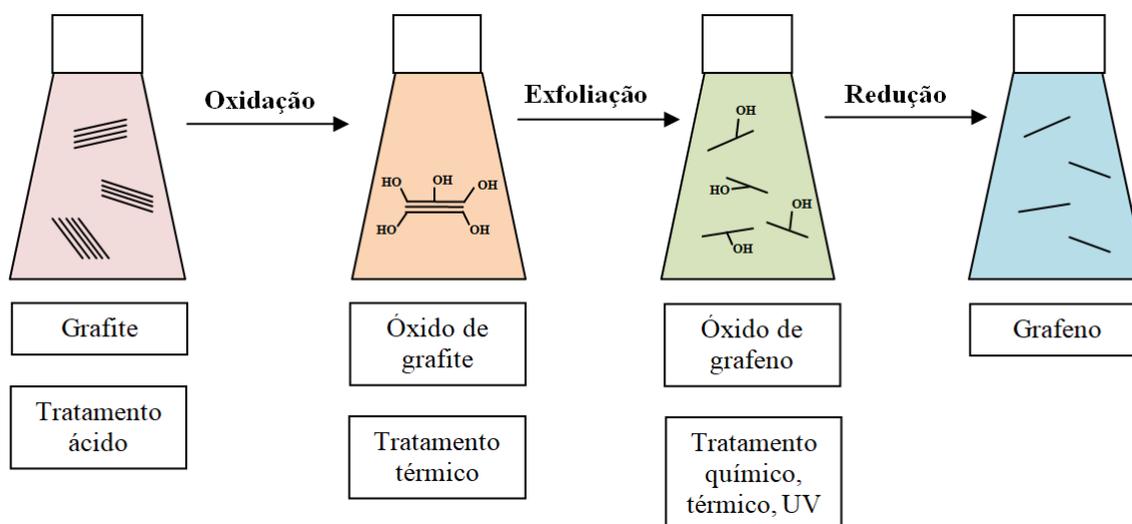
Fonte: Dreyer et al. (2014).

3.3.2.2 Preparo do óxido de grafeno

O preparo do GO é normalmente realizado pela oxidação química do grafite através do chamado método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; MARCANO et al., 2010). A fonte mais comum de grafite utilizada para reações químicas, incluindo sua oxidação, é o grafite *flake*, mineral natural que é purificado para remover contaminação heteroatômica. Devido à purificação, é um material que contém muitos defeitos em sua estrutura π que podem servir de pontos para oxidação (DREYER et al., 2009).

A primeira etapa da obtenção do óxido de grafeno consiste na oxidação do grafite, como demonstrado na Figura 5. Para isto, são utilizados ácidos concentrados (ácido sulfúrico, nítrico ou fosfórico) e agentes oxidantes fortes (permanganato de potássio ou perclorato de potássio) (HUANG et al., 2011) que, quando misturados, possibilitam a funcionalização da superfície do material (CHABOT et al., 2014). O método de Hummers, citado anteriormente, faz uso de ácido sulfúrico e permanganato de potássio já que, na mistura dos dois reagentes, ocorre a formação de Mn_2O_7 (óxido de manganês VII), uma espécie fortemente oxidante. Quando em contato com compostos orgânicos como o grafite, o Mn_2O_7 gera uma série de microdetonações, funcionalizando desta forma a superfície do material e formando principalmente grupos epóxi e hidroxilas (CHABOT et al., 2014).

Figura 5 - Etapas de preparação do óxido de grafeno



Fonte: Kosidlo et al. (2009).

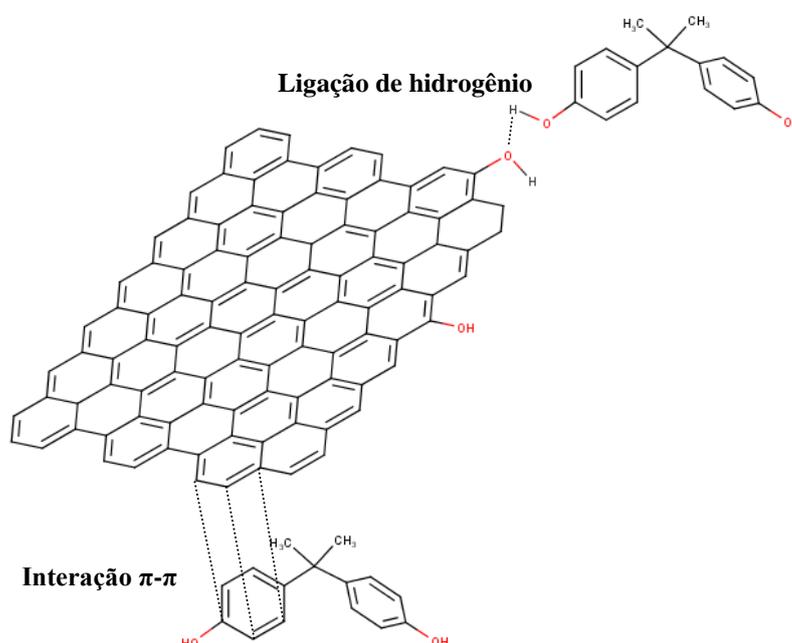
Após a oxidação da superfície do grafite, é obtido o óxido de grafite, um material com uma superfície funcionalizada que retém a estrutura em camadas do grafite; no entanto, com espaçamento muito maior (6-12 Å) devido à intercalação de água (DREYER et al., 2009). É também um material muito similar quimicamente, se não idêntico, ao óxido de grafeno, mas que se diferencia do último pelo espaçamento entre as camadas individuais do composto. Ao contrário de manter uma estrutura em lamelas, como o grafite e o óxido de grafite, o óxido de grafeno é constituído por monocamadas ou agregados com baixo número de camadas (DREYER et al., 2009). A obtenção de folhas individuais de óxido de grafeno é a segunda etapa da Figura 5, e é alcançada principalmente pela exfoliação térmica ou mecânica do óxido de grafite (HUMERES et al., 2014). Após a obtenção do óxido de grafeno, se o mesmo for colocado em contato com um agente redutor forte, como hidrazina (N_2H_4) ou borohidreto de sódio ($NaBH_4$), ou ainda por redução térmica, será obtido o grafeno (TKACHEV et al., 2012).

3.3.2.3 Aplicação de óxido de grafeno para a remoção de contaminantes da água

A alta razão entre área superficial e volume dos nanomateriais aumenta suas interações com os contaminantes ambientais (AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014), e a remoção de diferentes moléculas orgânicas utilizando grafeno e seus derivados já foi reportada na literatura, incluindo corantes catiônicos e aniônicos (RAMESHA et al., 2011; YAN et al.,

2014), bisfenol A (BELE et al., 2016; XU; WANG; ZHU, 2012), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (WANG; CHEN; CHEN, 2014) e antibióticos (GAO et al., 2012; GHADIM et al., 2013). A remoção de bisfenol A em grafeno é explicada por duas prováveis interações: interações π - π entre os anéis aromáticos do contaminante e os anéis presentes na superfície do adsorvente, e em segundo lugar as ligações de hidrogênio que ocorrem entre os grupos funcionais oxigenados (XU; WANG; ZHU, 2012), como pode ser visualizado na Figura 6. Uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de 182 mg g⁻¹ é reportada na literatura para a remoção de BPA em grafeno (XU; WANG; ZHU, 2012).

Figura 6 - Principais interações entre o grafeno e a molécula de BPA



Fonte: Xu, Wang, Zhu (2012).

A aplicação de derivados do grafeno (óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido) já demonstrou boas remoções para os pesticidas clorpirifós (1200 mg g⁻¹), endosulfan (1100 mg g⁻¹) e malation (800 mg g⁻¹) da água (MALIYEKKAL et al., 2013). Pavagadhi et al. (2013), estudando a adsorção de duas cianotoxinas (microcistina-LR e -RR), observaram uma alta capacidade adsortiva do óxido de grafeno (1700 e 1878 µg g⁻¹) quando comparado com o carvão ativado comercial (1481 e 1034 µg g⁻¹). Outras vantagens observadas foram uma rápida cinética de adsorção, com mais de 90% de remoção de ambas as toxinas dentro de 5 minutos, assim como a possibilidade de reutilizar o óxido de grafeno como adsorvente mesmo após dez ciclos de adsorção/dessorção, sem perda de sua capacidade adsortiva.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA), cujo principal objetivo consiste na busca por métodos mais eficientes de remoção de poluentes da água. Um dos processos estudados é o da adsorção, fazendo uso de diferentes materiais para a remoção de contaminantes, sendo este trabalho a continuidade de uma série de estudos já realizados com novos adsorventes.

4.1 Reagentes

O padrão analítico de bisfenol A ($\geq 99\%$ pureza) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich. O carvão ativado pulverizado (Norit[®] SAE Super) foi doado pela empresa Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda. Antes do seu uso, este foi seco a 80 °C e armazenado em dessecador.

Para a preparação do óxido de grafeno, foram utilizados os seguintes reagentes: grafite *flake*, doado pela empresa Asbury Graphite Mills (Estados Unidos da América), nitrato de sódio P.A. (99,50%) (Neon), ácido sulfúrico P.A. (AlphaTech), permanganato de potássio P.A. (99%) (AlphaTech), peróxido de hidrogênio P.A. (30%) (Vetec[®]) e hidróxido de amônio P.A. (30-32%) (Vetec[®]).

4.2 Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados no estudo incluíram: analisador de sorção gasosa (NOVA 4000e – Quantachrome); espectrômetro de infravermelho 1725X (Perkin Elmer[®]); difratômetro de raios-X 7000 (Shimadzu[®]); e microscópio eletrônico de varredura TESCAN[®] VEGA 3. Os equipamentos de infravermelho e DRX se encontram nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). O analisador de sorção gasosa e o microscópio eletrônico de varredura estão localizados no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), respectivamente, ambos da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

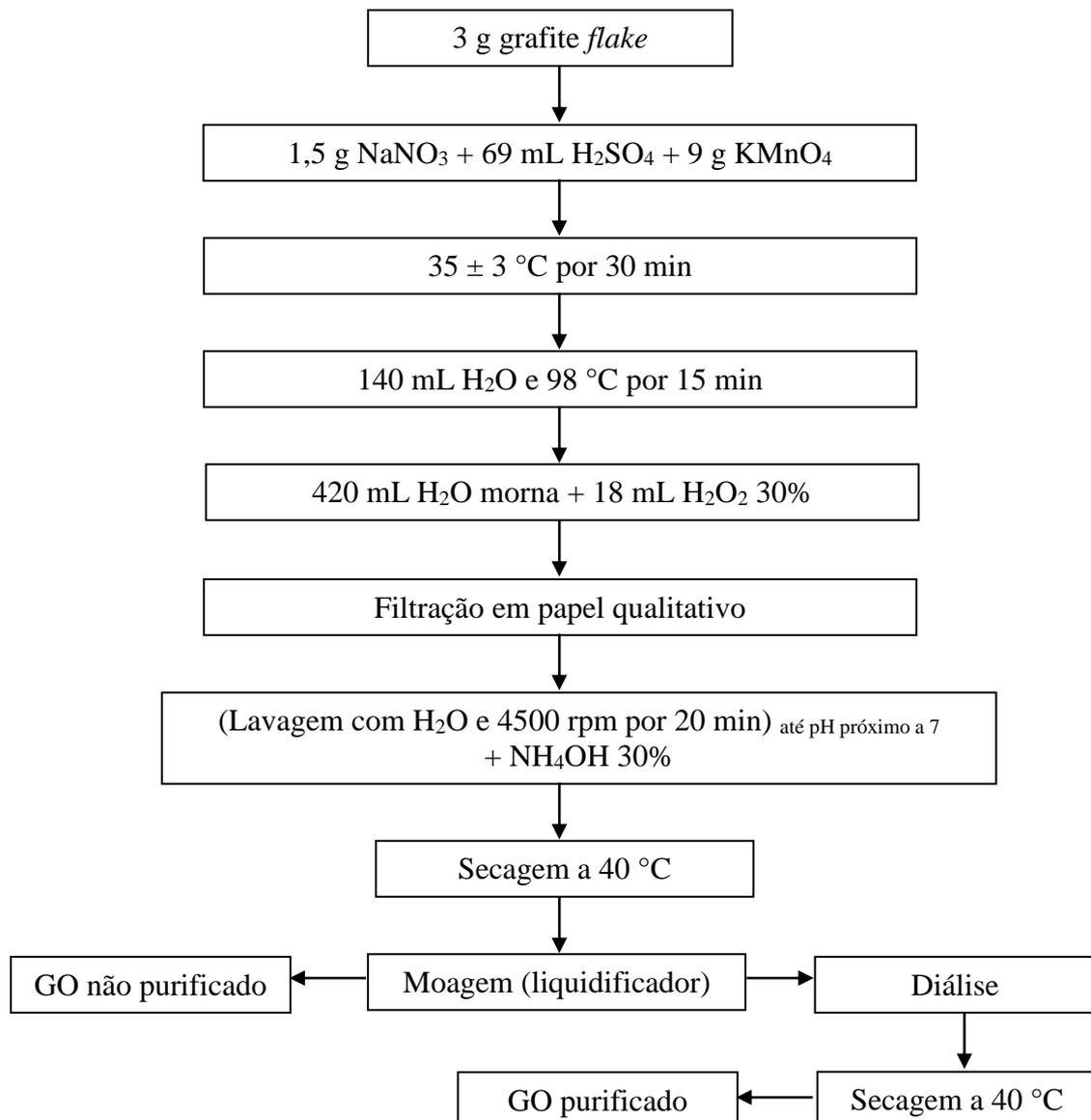
4.3 Procedimentos analíticos

Os procedimentos mais importantes deste trabalho incluíram a preparação de GO, a caracterização dos materiais adsorventes, além dos ensaios de remoção de BPA em meio aquoso.

4.3.1 Preparação do óxido de grafeno

As principais etapas da preparação de GO podem ser visualizadas no fluxograma da Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma das principais etapas de produção do GO



A preparação do óxido de grafeno teve por base a metodologia desenvolvida por Hummers e Offman (1958), onde o grafite *flake* é transformado em óxido de grafeno pela oxidação do material de partida com ácidos concentrados e agentes oxidantes fortes. O método consistiu em misturar 3 g de grafite *flake* com 1,5 g ($17,6 \cdot 10^{-3}$ mol) de nitrato de sódio (NaNO_3) em 69 mL (1,3 mol) de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os reagentes foram misturados em béquer de vidro de 1,5 L imerso em banho de gelo para evitar aquecimento excessivo da solução (por medida de segurança). Enquanto uma agitação vigorosa foi mantida com um bastão de vidro, 9 g ($56,9 \cdot 10^{-3}$ mol) de permanganato de potássio (KMnO_4) foram adicionados à suspensão. A adição foi feita lentamente a fim de manter a temperatura da suspensão abaixo de 20 °C. Após esta adição, o banho de gelo foi removido e a suspensão foi aquecida a 35 ± 3 °C com auxílio de uma chapa de aquecimento, e mantida nesta condição por 30 minutos.

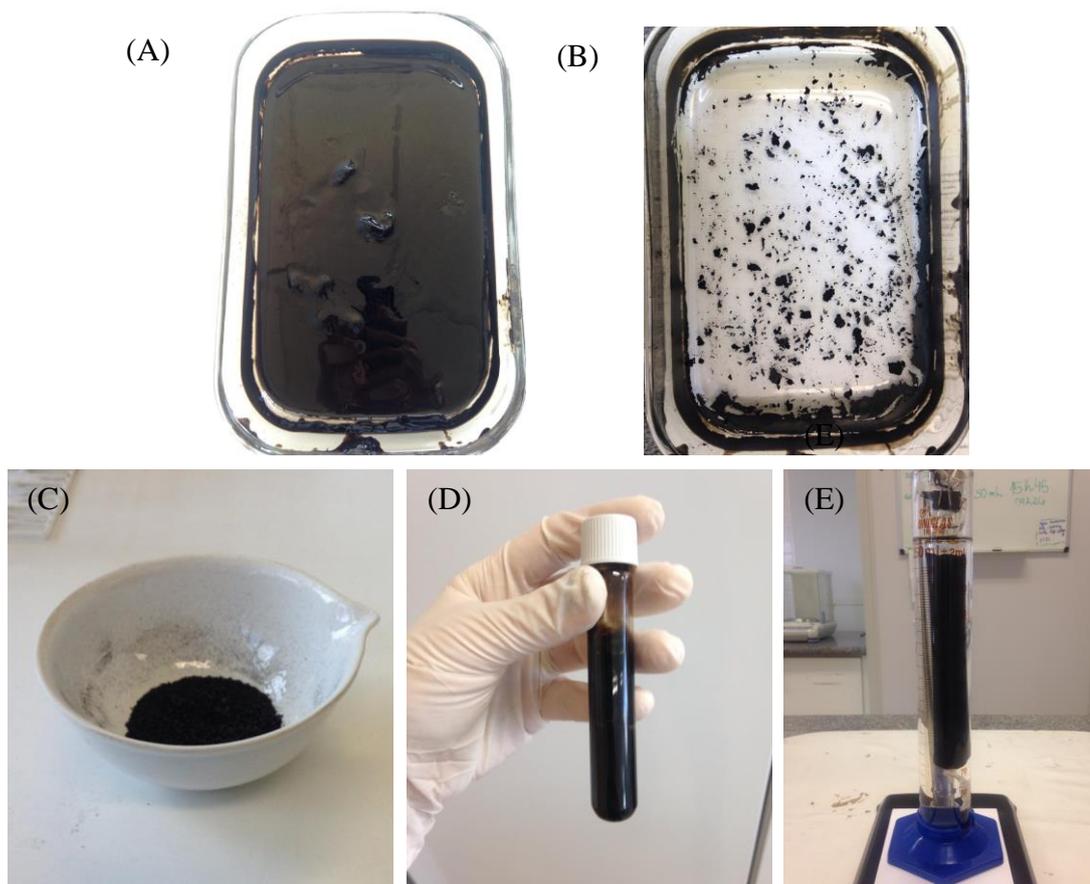
Ao final de 30 minutos, 140 mL de água foram adicionados lentamente à pasta, causando aumento da temperatura para 98 °C. A suspensão foi mantida nesta temperatura por 15 minutos com o auxílio de uma chapa de aquecimento. Em seguida, a suspensão foi diluída com 420 mL de água morna e posteriormente tratada com 18 mL ($176,2 \cdot 10^{-3}$ mol) de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%.

A suspensão foi filtrada com papel qualitativo a fim de remover a maior fração líquida possível, e o sólido de cor bege foi submetido a lavagens sequenciais com água destilada, com o intuito de elevar o pH da suspensão (pH 2) até a neutralidade (pH 7). Após cada lavagem, o material foi submetido à centrifugação a 4500 rpm por 20 minutos, descartando-se o sobrenadante e submetendo o sólido a nova lavagem com água. A cada nova lavagem, além do aumento do pH, observou-se uma mudança na consistência do material, passando de líquida para gel. Quando o sobrenadante atingiu pH igual a 5, o material foi retirado dos tubos de centrífuga, colocados em um frasco único, e a correção até pH 7 se deu com a adição de hidróxido de amônio 30%. O material foi seco a 40 °C e então moído com o auxílio de um liquidificador, tendo sido uma porção ressuspensa com água ultrapura. Após a adição de água ultrapura ao GO, este permaneceu em banho de ultrassom por 2 horas a fim de obter uma suspensão estável e homogênea (LIU, 2017). O aspecto do material durante as principais etapas do processo de produção pode ser visualizado na Figura 8.

A massa total de GO obtida, após a etapa de moagem, foi igual a 5,5573 g. Uma porção do material (2,5031 g) foi purificada através do processo de diálise a fim de remover impurezas como óxidos de manganês. Para isto, o material foi ressuspensa em 50 mL de água ultrapura e colocado dentro de uma membrana semipermeável, sendo em seguida

posicionado dentro do sistema contendo água ultrapura (Figura 8E). O processo de purificação foi conduzido durante uma semana, onde a água contida na proveta era trocada quatro vezes por dia. Após a finalização da diálise, o material foi seco novamente a 40 °C.

Figura 8 - Etapas da produção de óxido de grafeno. Aspecto físico do material (A) durante a secagem, (B) pós-secagem, (C) pós-moagem, (D) ressuspensão em água (7,5 g L⁻¹) e (E) durante a etapa de diálise (purificação)



Fonte: Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA) – UTFPR.

4.3.2 Caracterização do carvão ativado pulverizado e do óxido de grafeno

Os métodos utilizados para caracterizar o carvão ativado pulverizado, assim como o óxido de grafeno preparado no presente estudo, podem ser visualizados no Quadro 2.

Quadro 2 – Métodos utilizados para caracterizar os materiais adsorventes (CAP e GO)

Técnica/equipamento	CAP	GO	Motivo	Referência
FTIR	X	X	Qualificar os grupos funcionais presentes na superfície.	Tozetto; Demiate; Nagata (2007)
Análise de sorção/dessorção de N ₂	X	X	Determinar a área superficial e distribuição de poros.	El Qada; Allen; Walker (2008)
MEV	X	X	Determinar a morfologia do material.	Ramangkoon; Saenjum; Sirithunyalug (2016)
DRX	X	X	Confirmar a obtenção do GO e auxiliar na elucidação da estrutura do CAP.	Zhang et al. (2015) Stobinski et al. (2014)
pH _{PCZ}	X		Determinar a carga superficial conforme pH do meio.	Vijayakumar et al. (2012)

A análise de infravermelho foi realizada por indicar a existência de diversos grupos funcionais na superfície dos materiais. Como a presença ou ausência destes grupos estão relacionados aos mecanismos de remoção, a avaliação do FTIR auxilia na discussão da eficiência de cada material. Para a realização do FTIR, um pequeno volume de GO ressuspenso em água foi colocado sobre uma placa de silício para a obtenção de um filme fino do material. O material depositado sobre a placa foi levado à secagem com auxílio de soprador térmico, e então levado para análise no equipamento. Para o ensaio de CAP, uma pequena massa do material foi misturada com brometo de potássio (KBr), ambos previamente secos em estufa, para obtenção de uma pastilha com o auxílio de uma prensa. Dados na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ foram coletados para obtenção dos espectros.

Outra análise realizada foi a sorção/dessorção de gás nitrogênio (N₂), que indica qual a área superficial e a estrutura porosa existente em cada adsorvente. Foram empregados 20 pontos de variação da pressão relativa na adsorção e 20 pontos para dessorção de N₂, na faixa de pressão relativa de 0,04 e 1,00.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada a fim de elucidar a morfologia dos materiais. Para a realização do ensaio, ambos os materiais foram colocados sobre um porta-amostras e levados à metalização com ouro, para posteriormente serem analisados pelo equipamento.

O pH_{PCZ} do CAP foi realizado segundo metodologia descrita por Vijayakumar et al. (2012). O pH_{PCZ} do óxido de grafeno não foi realizado no presente estudo, devido à reduzida massa disponível de material. Em razão disto, uma investigação na literatura foi conduzida a fim de averiguar o provável pH_{PCZ} para óxidos de grafeno e auxiliar, assim, na explicação da eficiência do material em diferentes condições de pH.

4.3.3 Remoção de BPA em carvão ativado pulverizado

O estudo da remoção de BPA por CAP foi realizado em um agitador orbital temporizado. Primeiramente, foi averiguada a cinética da adsorção. Para isto, uma massa de 10 mg de CAP e 25 mL de uma solução de 100 mg L^{-1} de BPA foram colocadas em contato dentro de frascos erlenmeyer de 125 mL (valores baseados em estudos anteriores). A solução de BPA, antes do seu uso, teve o pH corrigido para 7 empregando-se uma solução 1 mol L^{-1} de hidróxido de sódio e/ou ácido clorídrico. Os frascos erlenmeyer foram acondicionados no agitador orbital, onde uma rotação de 200 rpm e temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ foram utilizadas. Alíquotas de 10 mL foram retiradas em tempos determinados (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos), acondicionadas em tubos falcon plásticos de 15 mL, e levadas à centrifugação a 4000 rpm por 5 minutos. Cada tempo foi avaliado em duplicata. Após esta primeira centrifugação, alíquotas de 5 mL foram retiradas dos tubos falcon, colocadas em novos tubos e levadas à uma segunda centrifugação à 4000 rpm por 5 minutos, com o objetivo de garantir a completa remoção do carvão do meio líquido. A quantificação do residual de BPA após a adsorção foi obtida a partir de leitura em espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda de 276 nm.

O segundo teste consistiu na análise do efeito da massa de adsorvente (10, 20, 30 e 40 mg) e pH da solução de BPA (2, 4, 7, 9 e 12) sobre a capacidade de adsorção calculada para o CAP. Para isto, 25 mL de uma solução de 100 mg L^{-1} de BPA com pH corrigido foi colocado em contato com cada massa de CAP dentro de frascos erlenmeyer de 125 mL. Estes frascos foram levados então a um agitador orbital temporizado, operando a 200 rpm na temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após três horas de ensaio, o agitador foi desligado e alíquotas de 10 mL foram retiradas dos tubos e levadas à duas centrifugações sequenciais, como descrito anteriormente.

O último teste com CAP foi realizado a fim de construir a isoterma de adsorção. Para isto, 10 mg de CAP e 25 mL de soluções de 50, 75, 100, 125, 150 e 175 mg L^{-1} de BPA, todas em pH 9, foram utilizadas para avaliar o material. Cada concentração foi testada em triplicata. Os frascos erlenmeyer de 125 mL foram levados ao agitador orbital operando a 200 rpm e $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por três horas. Após este período, o agitador foi desligado e alíquotas de 10 mL foram retiradas e levadas à centrifugação como descrito anteriormente. A solução contendo o residual de BPA foi levada para quantificação a partir da leitura de absorbância em um espectrofotômetro UV-Vis operando no comprimento de onda de 276 nm.

Para possibilitar a quantificação do contaminante, foram construídas curvas analíticas utilizando as concentrações de 0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L⁻¹ de BPA. Para cada pH testado foi construída uma curva de calibração ($R^2 > 0,99$), a fim de averiguar mudanças na absorvidade molar do composto com mudanças nesta condição do meio.

4.3.4 Remoção de BPA em óxido de grafeno

A avaliação do GO como adsorvente para a remoção de BPA foi realizada pela construção de uma cinética, assim como pelo estudo do efeito da massa de adsorvente e pH da solução sobre a capacidade de remoção do material. Para o estudo cinético, uma massa de 10 mg de GO purificado foi colocada em contato com 25 mL de uma solução a 100 mg L⁻¹ de BPA (pH 7), em frascos erlenmeyer de 125 mL. Os frascos foram acondicionados no agitador orbital, onde uma rotação de 200 rpm e temperatura de 25 ± 2 °C foram utilizadas. Alíquotas de 10 mL foram retiradas em tempos determinados (5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 e 540 minutos), acondicionadas em tubos falcon plásticos de 15 mL, e levadas à centrifugação a 4000 rpm por 5 minutos. Após a centrifugação, a solução contendo o residual de BPA foi levada à leitura em um espectrofotômetro UV-Vis operando no comprimento de onda de 276 nm.

O segundo teste consistiu na análise do efeito da massa de adsorvente (10, 20, 30 e 40 mg) e pH da solução de BPA (2, 4, 7, 9 e 12) sobre a capacidade de adsorção calculada para o GO. Para isto, 25 mL de uma solução de 100 mg L⁻¹ de BPA com pH corrigido foi colocado em contato com cada massa de GO dentro de frascos erlenmeyer de 125 mL. Estes frascos foram levados então a um agitador orbital temporizado, operando a 200 rpm na temperatura de 25 ± 2 °C. Após sete horas de ensaio, alíquotas de 10 mL foram retiradas e levadas à centrifugação e quantificação de BPA, conforme descrito anteriormente.

4.3.5 Aplicação dos modelos cinéticos e de isoterma

Nos ensaios cinéticos, foram obtidos os dados de redução da concentração de BPA em solução com o tempo (t). Com o valor da concentração de BPA no tempo t (C_t), a massa (m) de adsorvente empregada (10 mg), o volume (V) de solução de BPA (25 mL) e a concentração inicial (C_0) de contaminante (100 mg L⁻¹), foi possível o cálculo de q_t (Equação 1). Este

parâmetro foi então aplicado primeiramente no modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 3), a fim de se obter o q_e calculado, capacidade de adsorção no equilíbrio calculado pelo modelo. Para aplicação do modelo, um gráfico de t/q_t versus t foi construído, sendo aplicado então um ajuste linear. Com o valor de q_e calculado obtido com o modelo de pseudo-segunda ordem, foi possível a avaliação dos dados pelo modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 2), já que o último necessita do valor de q_e antes da sua aplicação. Para aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem, um gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t foi utilizado, empregando-se em seguida um ajuste linear. Por fim, os dados cinéticos foram avaliados com o modelo de difusão intrapartícula (Equação 4), onde o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$, ajustado linearmente, foi empregado.

Para a construção da isoterma de adsorção de BPA em CAP, um ensaio utilizando diferentes concentrações de BPA em solução (50-175 mg L⁻¹) em pH 9 e massa de 10 mg de adsorvente, foi avaliado pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich. Para aplicação dos modelos de isoterma, o valor de q_e exp, a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹), obtida experimentalmente, foi calculada pela Equação 5. Para aplicação da equação do modelo de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson não-linearizada, um gráfico de q_e exp versus C_e foi construído, sendo avaliado em seguida pelas equações presentes na Tabela 4. Para aplicação da equação do modelo de Langmuir linearizada, um gráfico de C_e/q_e exp versus C_e foi utilizado. Já para a equação linearizada do modelo de Freundlich, um gráfico de $\log q_e$ exp versus $\log C_e$ foi utilizado. Para avaliação dos dados de isoterma pelo modelo de Dubinin-Radushkevich, um gráfico de q_e versus ε foi empregado, sendo ε (potencial de Polanyi) calculado pela Equação 12.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização dos materiais adsorventes

5.1.1 Caracterização do carvão ativado pulverizado

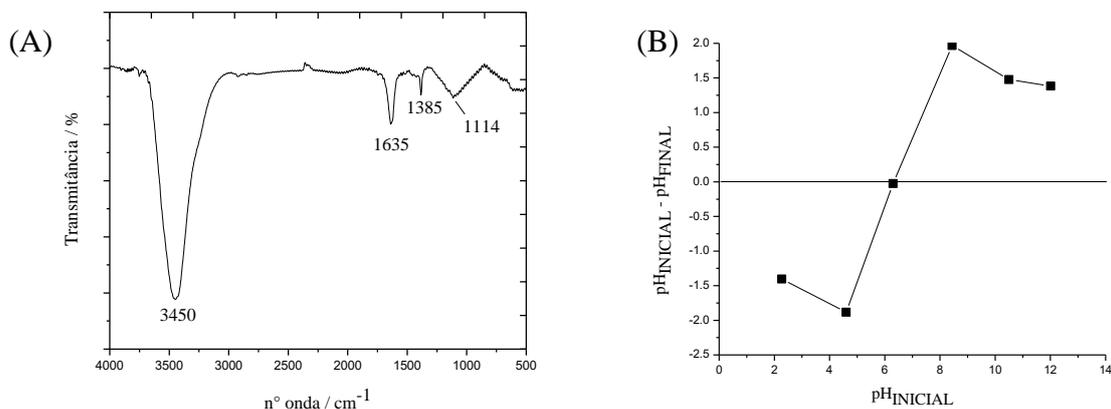
A fim de qualificar a superfície do carvão ativado quanto aos grupos funcionais presentes, a técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada, empregando-se pastilha de KBr (brometo de potássio) (Figura 9). A pastilha de KBr foi utilizada pois esta gerou um espectro com boa resolução, não havendo a necessidade de utilizar a placa de silício.

Pelo espectro da Figura 9(A), percebe-se a presença de uma banda intensa causada pelas deformações axiais de ligações O-H na região de 3500 cm^{-1} , que pode ser gerada tanto pela presença de água quanto grupos funcionais oxigenados como álcoois e ácidos carboxílicos (SILVERSTEIN, 2012). A banda em 1635 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de ligações C=C ($1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$). Além disso, bandas que aparecem na região de 1500 a 650 cm^{-1} são geradas por estiramentos de ligações C-O. Absorções em 1114 cm^{-1} são geradas por deformações axiais de ligações C-O de álcoois ($1124\text{-}1087\text{ cm}^{-1}$) ou por ramificações presentes em carbonos próximos à oxigênios, gerando uma subdivisão das bandas de ligações C-O-C de ésteres (SILVERSTEIN, 2012). O resultado de FTIR indica que o material possui, principalmente, grupos O-H em sua superfície. Esta é uma característica interessante, já que estes grupos podem servir como pontos de interação entre o adsorvente e a molécula de contaminante.

O pH é um fator que afeta grandemente o processo adsorptivo, já que determina a carga da superfície do adsorvente e o estado do contaminante na solução (INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016). Os carvões ativados são considerados materiais anfotéricos, sendo sua superfície carregada positivamente ou negativamente, dependendo do pH do meio (ACEVEDO et al., 2015). A adsorção de compostos aniônicos, por exemplo, é geralmente favorecida em pH ácido. Isto ocorre, pois quando o $\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do material é carregada positivamente (ACEVEDO et al., 2015; AL-DEGS et al., 2000), o que favorece a interação com o contaminante aniônico. Caso o contaminante possua caráter catiônico, manter o $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ favorecerá a adsorção do composto, já que a superfície do carvão será

predominantemente negativa. O resultado do ensaio de pH_{PCZ} obtido para o CAP em estudo pode ser visualizado na Figura 9(B), e o valor obtido foi igual à 6,29.

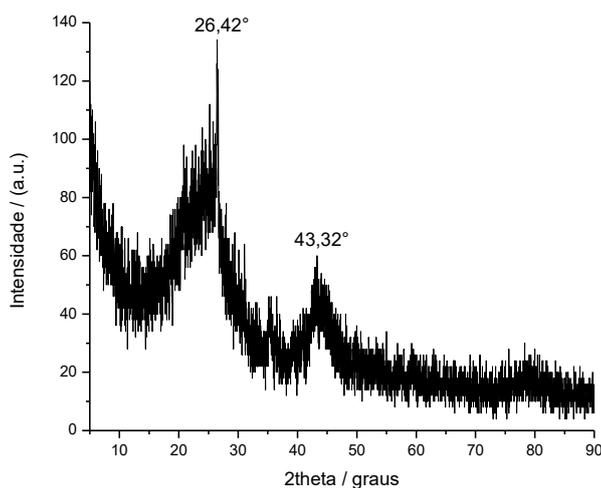
Figura 9 - Em (A) espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e (B) potencial de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão ativado pulverizado utilizado no estudo



Fonte: Figura A - Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) – UTFPR.

A técnica de difração de raios-X (DRX) também foi utilizada para caracterizar o CAP em estudo, e o resultado pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – Difratoograma de raios-X do carvão ativado pulverizado utilizado no estudo



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) – UTFPR.

Os picos próximos a 26° e 44° são relacionados à reflexão de Bragg (002) e (100), respectivamente, e correspondem à fase mineralógica do grafite (KUMAR; KANNAN; KADIRVELU, 2017; TANG et al., 2017). A largura dos picos é indicativo da estrutura

amorfa presente no material (JUNIOR et al., 2017) e de um número reduzido de camadas empilhadas (XU et al., 2014). Os sinais do difratograma indicam ainda a existência de camadas aromáticas arranjadas em uma estrutura turbostrática (BEDIN et al., 2018), que se assemelha a fitas entrelaçadas (FERRARI; REZENDE, 1998).

As duas características mais importantes de um adsorvente são sua composição superficial, assim como a sua distribuição de tamanhos de poro (PELEKANI; SNOEYINK, 2000). Para averiguar a distribuição de poros, a técnica de sorção/dessorção de N₂ foi utilizada, e os resultados foram avaliados pelos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e *t-plot* (Tabela 6).

Tabela 6- Análise textural do CAP obtida com a técnica de sorção/dessorção de N₂ utilizando a análise BET e *t-plot*

Área específica (m ² g ⁻¹)	Área externa (m ² g ⁻¹)	Área microporos (m ² g ⁻¹)	Volume microporos (cm ³ g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio de poros (nm)
851,0	156,6	694,4	0,357	0,579	1,36

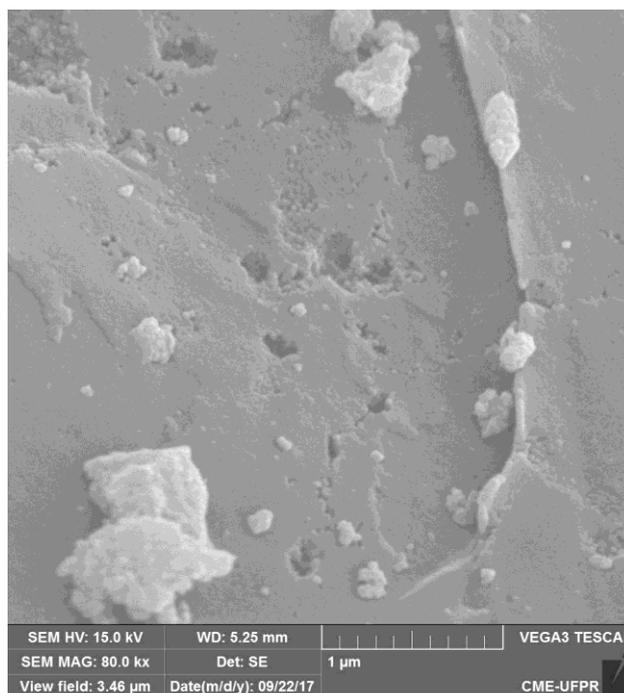
Fonte: Laboratório de Mineralogia do Solo - Departamento de Solos e Engenharia Agrícola – UFPR.

Determinar qual tamanho de poro predominantemente aparece em um adsorvente é essencial, já que será possível definir qual o volume de poro e área superficial efetivamente acessível à uma molécula de determinado tamanho (PELEKANI; SNOEYINK, 2000). Baseado na classificação de Dubinin, microporos são aqueles com diâmetros < 2 nm, mesoporos entre 2-30 nm e macroporos > 30 nm (DOLLIMORE; SPOONER; TURNER, 1976). O CAP apresenta uma isoterma do tipo IV(a), característica de materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015). A presença de mesoporos é considerada essencial (HSIEH; TENG, 2000), especialmente para a adsorção de moléculas maiores, já que um aumento no tamanho de poro facilita a cinética de adsorção e ajuda a regenerar o material (GOSCIANSKA; MARCINIAK; PIETRZAK, 2015). O maior comprimento na molécula de bisfenol A se refere à distância entre os grupos hidroxila em ambos os anéis aromáticos, e é igual a 0,94 nm. Possui ainda altura de 0,53 nm, largura do anel benzênico de 0,43 nm, volume de 0,70 nm³ e área superficial de 4,32 nm² (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005). O raio médio dos poros no CAP, como pode ser visualizado na Tabela 6, é de 1,36 nm, indicando, portanto, que a molécula do contaminante tem acesso aos poros do adsorvente.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada a fim de averiguar a morfologia da superfície do carvão ativado. Estes materiais são considerados excelentes adsorventes, graças à sua alta área superficial e estrutura porosa (MIYAZAKI; OSHIDA,

2002). Na imagem da Figura 11, com um aumento de 80.000 vezes, nota-se que os poros possuem dimensões e morfologias variadas, e estão distribuídos de forma irregular sobre toda a superfície.

Figura 11 - Imagem da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado pulverizado (aumento de 80.000x)



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR.

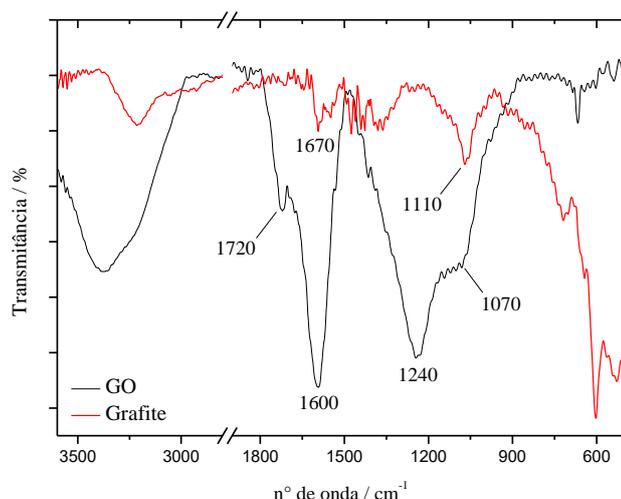
5.1.2 Caracterização do óxido de grafeno

A primeira caracterização do GO foi realizada com a técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em que a leitura é feita a partir de uma fina camada de material depositada sobre uma placa de silício. A placa de silício foi empregada no lugar da pastilha de KBr, pois na placa foi possível a formação de uma camada muito fina de material, o que por consequência gerou um espectro com menos interferências. O espectro obtido a partir da amostra de GO purificada, além do espectro do grafite *flake* utilizado como material de partida, podem ser visualizados na Figura 12.

Como indicado na seção 4.4.1, a estrutura do óxido de grafeno é constituída de uma região pouco funcionalizada, com predominância de carbonos com hibridização sp^2 , e outra região altamente oxidada, que apresenta principalmente grupos hidroxila e epóxido. O

material também apresenta, nas bordas da estrutura, ácidos carboxílicos ou carboxilatos (DREYER et al., 2014; LERF; KLINOWSKI, 1998). Em estudo que apresentou um espectro de FTIR de um óxido de grafeno, foram observadas bandas em 1200, 1070 e 1720 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de ligações C-O de epóxidos, C-O de alcóxidos e C=O de carbonilas, respectivamente (ZHANG; HINES; AKINS, 2014).

Figura 12 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do óxido de grafeno purificado (preto) e do grafite *flake* utilizado como material de partida (vermelho)



Fonte: Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) – UTFPR.

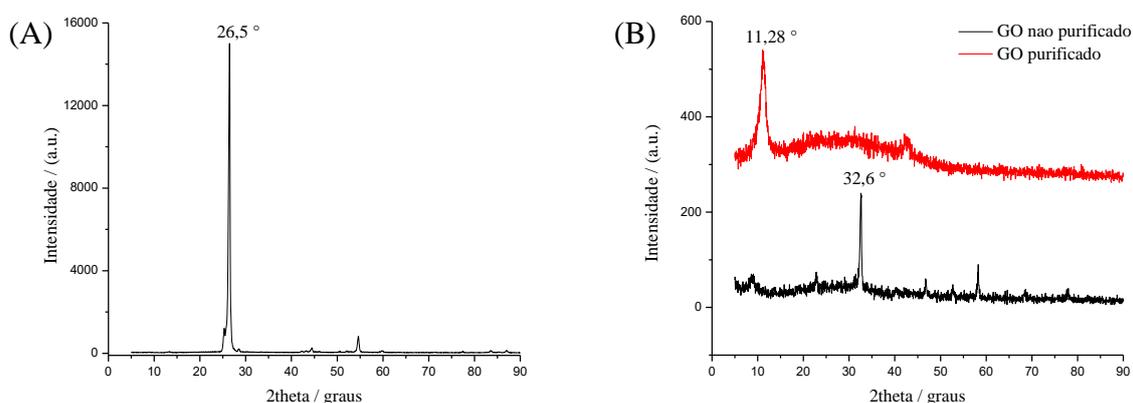
A presença de uma banda intensa na região de 3500 cm^{-1} foi observada e é atribuída a deformação axial da ligação O-H, gerada pela presença de água ou de grupos funcionais oxigenados como álcoois e ácidos carboxílicos (SILVERSTEIN, 2012). Estão presentes também as bandas correspondentes à vibração C=O de carbonilas (1720 cm^{-1}) e ligações C-O de epóxidos (1240 cm^{-1}). O espectro do grafite (Figura 12) apresenta sinais diferentes ao do GO, em 1670 e 1110 cm^{-1} . A banda em 1670 pode ser gerada pela presença de C=C (1900-1500 cm^{-1}) no material, enquanto que o sinal em 1110 cm^{-1} pode ser atribuído a deformação axial de ligações C-O de álcoois (1124-1087 cm^{-1}) ou por ramificações presentes em carbonos próximos à oxigênios, gerando uma subdivisão das bandas de ligações C-O-C de ésteres (SILVERSTEIN, 2012). A diferença dos espectros presentes na Figura 12 indica que houve modificação da superfície do grafite, após aplicação do método de Hummers, e de que o óxido de grafeno foi obtido com sucesso.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do óxido de grafeno produzido neste estudo não foi realizado, devido à reduzida quantidade de material. No entanto, existem alguns indicativos

na literatura sobre o comportamento da superfície do adsorvente em relação ao pH da solução. Em estudo que investigou o pH_{PCZ} de um grafeno produzido por deposição química de vapores (CVD), o valor obtido foi menor do que 3,3, sendo que foi possível modificar este valor até 7,5 pela adição de grupos amino aromáticos na superfície do material (ZUCCARO et al., 2015). Em outro estudo, foi investigado o pH_{PCZ} de óxidos de grafeno com diferentes níveis de oxidação (baixo, médio e alto grau de oxidação). O GO denominado de alta oxidação gerou um pH_{PCZ} de 3,8, enquanto o GO de média e baixa oxidação geraram valores de 3,6 e 3,4, respectivamente (LONGLONG et al., 2014). Em outro estudo em que foram utilizadas nanopartículas de GO modificadas com 4-aminodifenilamina para remoção de solventes, é reportado um valor de pH_{PCZ} igual a 4 para o material produzido (AZIZI et al., 2016). Considerando-se os estudos indicados, sugere-se que o valor de pH_{PCZ} do GO produzido se encontre provavelmente abaixo de 5.

Outra técnica utilizada a fim de caracterizar o GO produzido em laboratório foi a difração de raios-X (DRX). Os resultados, tanto para o material de partida (grafite), quanto para o GO obtido antes e após a etapa de diálise (purificação) podem ser visualizados na Figura 13.

Figura 13 – Difratoograma de raios-X do (A) grafite utilizado como material de partida e (B) óxido de grafeno antes e após diálise



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) – UTFPR.

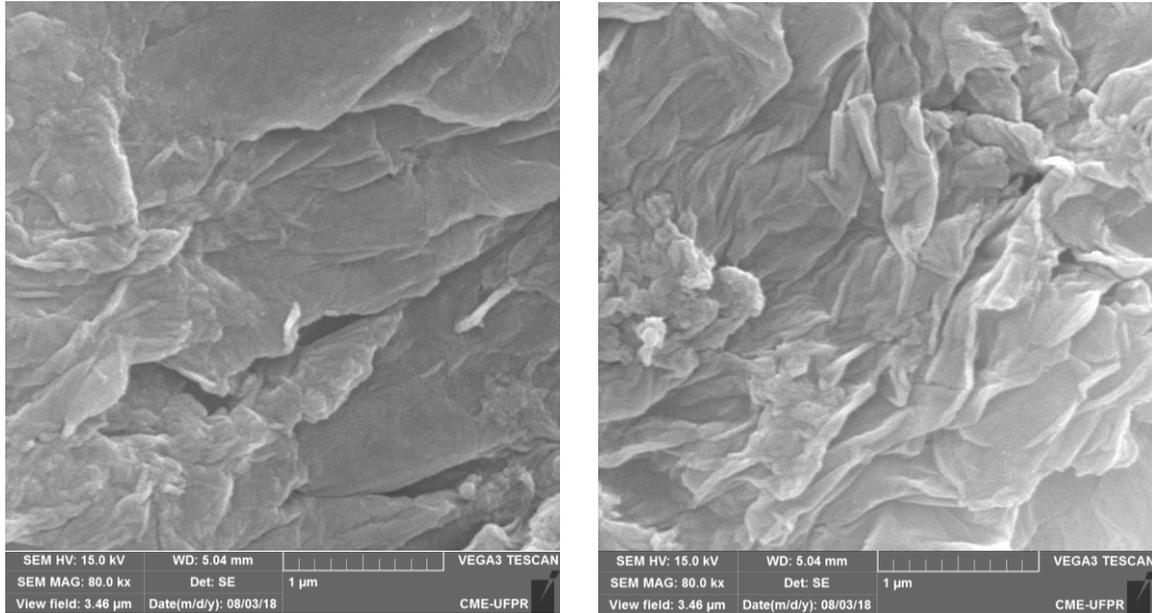
Os picos intensos em 2Θ próximo à 26° para o grafite e 11° para o óxido de grafeno podem ser atribuídos à reflexão (002) e (001), respectivamente (MISHRA et al., 2014; XU et al., 2015). O pico em $26,5^\circ$ gerado pelo grafite indica uma estrutura em camadas altamente organizada e corresponde à um espaçamento (d_{001}) de 0,34 nm entre os planos atômicos no grafite. A mudança para aproximadamente 10° no GO corresponde à uma distância (d_{001}) de

0,94 nm (AVILA-VEGA et al., 2013). A mudança nos difratogramas demonstra que a oxidação do material de partida (grafite) foi realizada com sucesso, e que a etapa de diálise foi fundamental para purificar o GO produzido. É importante ressaltar que o pico próximo a 11° , correspondente ao GO, também está presente no DRX do material não purificado. No entanto, sua intensidade fica reduzida pela presença de um pico intenso de impurezas em $32,6^\circ$. Uma destas prováveis impurezas são óxidos de manganês, provenientes do uso de permanganato de potássio durante o processo de produção do material (PANICH; SHAMES; SERGEEV, 2013).

Outra análise realizada para a caracterização do GO foi a sorção/dessorção de N_2 , a fim de avaliar a estrutura porosa do material, bem como sua área superficial. No entanto, os dados gerados pelo equipamento da marca NOVA 4000e – Quantachrome não foram condizentes com a realidade, retornando valores para a área de microporos maior do que o obtido para a área específica, e valores negativos para o volume total de poros. Em razão disto, os dados foram descartados. Uma das prováveis razões para o ocorrido é a de que o equipamento utilizado não é adequado para a análise de nanomateriais. Em estudo que averiguou a remoção de líquidos iônicos solúveis em água, em óxidos de grafeno de diferentes graus de oxidação, a área superficial dos adsorventes foi obtida através do método de BET em equipamento ASAP 2020M. Os autores obtiveram áreas superficiais de 261, 229 e $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para óxido de grafeno de baixo, médio e alto grau de oxidação (LONGLONG et al., 2014) sendo possível, portanto, obter áreas específicas interessantes para este tipo de material.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram coletadas a fim de caracterizar a morfologia do GO produzido no estudo. As imagens da Figura 14 foram retiradas de duas regiões distintas, escolhidas aleatoriamente. As imagens indicam que o material possui uma estrutura organizada em camadas sobrepostas (Figura 14A), e determinadas regiões que apresentam um maior número de irregularidades (Figura 14B), o que é semelhante ao reportado em outros estudos (GURUNATHAN et al., 2013). Como indicado na seção 3.3.2.1, átomos de carbono ligados à grupos $-OH$ formam estruturas tetraédricas distorcidas (LERF; KLINOWSKI, 1998), sendo a provável causa da presença de áreas enrugadas na superfície do GO.

Figura 14 – Imagem da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do GO produzido no estudo, na região (A) 1 e (B) 2 (aumento de 80.000x).

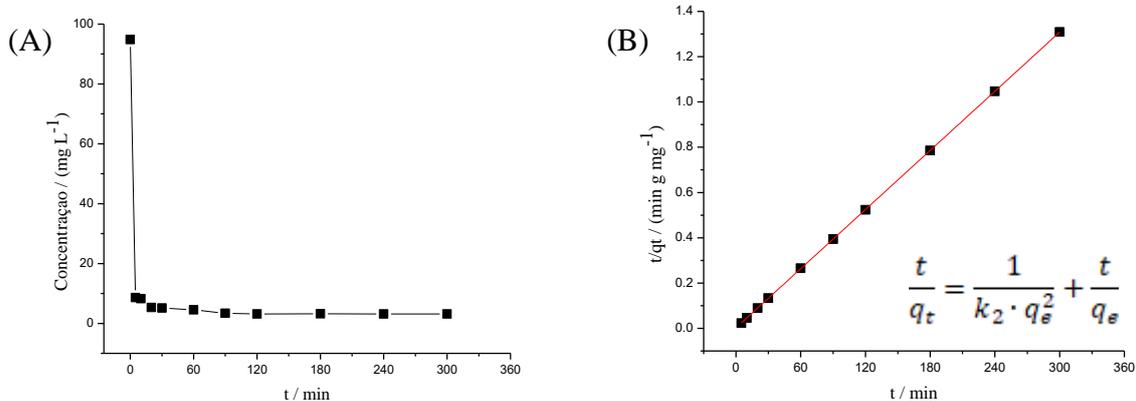


Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR.

5.2 Remoção de BPA em carvão ativado pulverizado

O estudo foi iniciado com a avaliação da cinética de remoção de BPA pelo CAP. Como pode ser visualizado na Figura 15(A), a remoção foi rápida nos primeiros minutos de contato, sendo removidos 90,88% de BPA em apenas 5 minutos. O equilíbrio foi alcançado em 120 minutos, e a máxima remoção observada foi de 96,68%.

Figura 15 - Cinética da remoção de BPA em CAP avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (10 mg de CAP; 25 mL de solução 100 mg L⁻¹ de BPA; pH 7; 200 rpm; 25 ± 2 °C)



Em um estudo que averiguou a remoção de BPA por carvão ativado produzido a partir de resíduo da extração de óleo de palma, foram necessárias 48 horas para que o sistema atingisse o equilíbrio, obtendo-se uma remoção de 96,10% e um q_e de 19,28 mg g⁻¹ (WIRASNITA et al., 2014). Os autores precisaram de dois dias para obter uma remoção similar ao obtido em duas horas no presente estudo. Em outro estudo, que averiguou a adsorção de bisfenol A em dois carvões ativados granulares comerciais, um betuminoso e outro de origem vegetal, foram necessárias 8 e 4 horas, respectivamente, para o sistema atingir o equilíbrio (MACHADO et al., 2015). Estes resultados indicam que o CAP é uma alternativa interessante para a remoção de BPA da água. A cinética rápida já nos primeiros minutos de contato sugere uma adsorção física (RUTHVEN, 1984), mas esta não pode ser utilizada como única evidência para diferenciar o processo entre físico e químico. Isto porque a adsorção química pode ser rápida caso a energia de ativação seja nula ou pequena, e a adsorção física pode ser lenta se estiver ocorrendo em um adsorvente poroso (NASCIMENTO et al., 2014). Os dados experimentais foram ajustados às equações dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O melhor ajuste, avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2), foi alcançado com a equação de pseudo-segunda ordem, e é este o ajuste apresentado na Figura 15(B). Com o ajuste aos modelos cinéticos, foi possível obter os parâmetros apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de BPA em CAP

Modelo	Equação	R^2	k_1 (min ⁻¹)	q_e calculado (mg g ⁻¹)	
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = 0,878 - 0,0045 \cdot t$	0,712	0,01	7,55	
Modelo	Equação	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e calculado (mg g ⁻¹)	q_e experimental (mg g ⁻¹)
Pseudo-segunda ordem	$t/q_t = 0,00247 + 0,00435 \cdot t$	0,999	$0,77 \cdot 10^{-4}$	229,88	229,20
Modelo	Equação	R^2	k_p (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	
Difusão intrapartícula	$q_t = 211,58 + 1,87 \cdot t^{1/2}$	0,926	1,87	211,58	

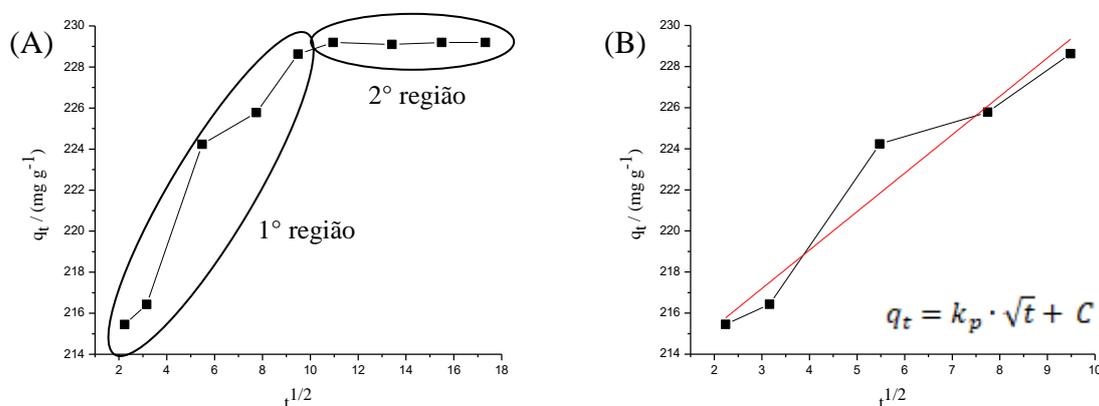
Um bom ajuste foi obtido ao modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 0,999), com um q_e calculado de 229,88 mg g⁻¹ e uma constante do modelo (k_2) de $0,77 \cdot 10^{-4}$ g mg⁻¹ min⁻¹. O q_e obtido experimentalmente (q_e experimental) foi inferior ao calculado pelo modelo, igual a 229,20 mg g⁻¹. O q_e calculado foi superior ao obtido na remoção de BPA por carvão ativado de resíduo de óleo de palma, em que os autores obtiveram valor igual a 19,28 mg g⁻¹

(WIRASNITA et al., 2014). Ainda, o carvão de resíduo de óleo de palma também apresentou uma constante do modelo, k_2 , inferior ao deste estudo, igual a $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, o que indica que o CAP comercial utilizado no presente estudo é mais rápido em remover o contaminante do meio líquido.

Os dados obtidos no presente estudo não se ajustaram adequadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem, o que pode ser visto tanto pelo baixo coeficiente de determinação (R^2 0,712) quanto pelo valor obtido para q_e calculado ($7,55 \text{ mg g}^{-1}$), valor muito inferior ao obtido experimentalmente ($229,20 \text{ mg g}^{-1}$). Para a constante do modelo de pseudo-primeira ordem, k_1 , o valor de $0,01 \text{ min}^{-1}$ foi obtido, o que se assemelha ao alcançado na remoção de BPA em CAG comercial e resíduo de folhas de chá preto, igual a $0,02$ e $0,01 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (IFELEBUEGU et al., 2015).

Se uma relação linear entre q_t e $t^{1/2}$ é obtida com os dados cinéticos, a difusão intrapartícula pode ser considerada o principal mecanismo de sorção (DIAGBOYA; OLU-OWOLABI; ADEBOWALE, 2014a) ocorrendo na remoção de BPA em CAP. Além disso, caso a relação linear passe pela origem, a difusão intrapartícula é a única etapa limitante do processo adsorptivo. O gráfico também indica que a adsorção é controlada por mais de um mecanismo quando é observada uma relação multi-linear (DIAGBOYA; OLU-OWOLABI; ADEBOWALE, 2014b). Como pode ser visualizado na Figura 16(A), o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ pode ser dividido em ao menos duas regiões com coeficientes angulares distintos, indicando que a adsorção de BPA em CAP é controlada por mais de um mecanismo, uma etapa inicial de difusão na superfície do adsorvente, e uma segunda etapa onde a condição de equilíbrio é estabelecida. Como não há passagem pela origem, pode-se concluir que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo (DIAGBOYA; OLU-OWOLABI; ADEBOWALE, 2014b).

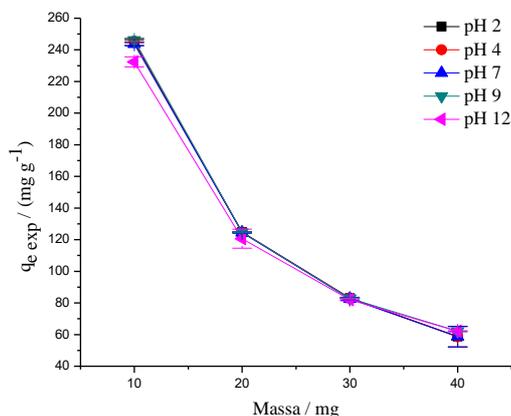
Figura 16 – Adsorção de BPA em CAP avaliada pelo modelo de difusão intrapartícula, em (A) todo o intervalo de tempo e (B) primeira região



O ajuste linear aplicado à primeira porção pode ser visualizado na Figura 16(B). A constante C do modelo indica a quantidade de espécies de contaminante adsorvidas até a camada limite (TRAN et al., 2017), e foi igual a $211,58 \text{ mg g}^{-1}$, próximo ao obtido para q_e calculado ($229,88 \text{ mg g}^{-1}$). Em estudo que investigou a adsorção de pentaclorofenol (PCP) em sílica, valores para C e q_e igual a $350,40 \mu\text{g g}^{-1}$ e $568,18 \mu\text{g g}^{-1}$ foram obtidos (DIAGBOYA; OLU-OWOLABI; ADEBOWALE, 2014a). Esta diferença de aproximadamente 40% sugere que a adsorção de PCP ocorre, segundo os autores, em sítios de adsorção além dos localizados nas superfícies, como aqueles localizados dentro dos mesoporos.

Após o ensaio cinético, o CAP foi avaliado pelo uso de diferentes combinações de massa e valores de pH da solução de BPA, a fim de averiguar os efeitos destes dois parâmetros sobre a capacidade adsorptiva (q) do material. O ensaio foi realizado em triplicata e os resultados podem ser visualizados na Figura 17.

Figura 17 - Remoção de BPA em CAP avaliada pelos valores da capacidade de adsorção ($q_{e \text{ exp}}$) do adsorvente (10-40 mg de CAP; 25 mL de solução 100 mg L^{-1} de BPA; 200 rpm; $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 horas)



Como pode ser visualizado na Figura 17, a massa que apresentou os melhores resultados foi a de 10 mg, seguida pela de 20, 30 e 40 mg de CAP, respectivamente. Os dados utilizados para a construção do gráfico da Figura 17 podem ser visualizados na Tabela 8.

Tabela 8 – Capacidade de adsorção no equilíbrio ($q_{e\ exp}$) na remoção de BPA em CAP, para diferentes valores de massa e pH

pH	Massa			
	10 mg	20 mg	30 mg	40 mg
2	244,92 ± 2,23	124,72 ± 0,15	83,04 ± 0,10	58,69 ± 6,46
4	245,43 ± 0,90	124,78 ± 0,19	83,19 ± 0,22	58,61 ± 6,64
7	243,71 ± 1,05	124,43 ± 0,40	82,70 ± 0,95	58,69 ± 6,54
9	246,20 ± 0,96	124,66 ± 0,29	82,93 ± 0,38	62,09 ± 0,19
12	232,39 ± 3,18	120,62 ± 5,98	82,09 ± 0,81	62,07 ± 0,26

Entre os valores obtidos com a massa de 10 mg, não houve diferença significativa nas capacidades de adsorção em pH 2, 4 e 7. Houve diferença significativa dos valores de capacidade obtidos em pH 7 e 9, além do valor $q_{e\ exp}$ em pH 12 em relação aos outros valores de pH utilizados. A maior capacidade de adsorção, encontrada no presente estudo, ocorreu em pH 9 (246,20 mg g⁻¹), e a pior condição foi encontrada em pH 12 (232,39 mg g⁻¹).

Em estudo que investigou a remoção de BPA em dois carvões ativados (casca de coco e betuminoso) em diferentes valores de pH (3, 5, 7, 9 e 11), obteve-se resultado semelhante ao CAP testado no presente trabalho. No carvão betuminoso, o maior q_e no ensaio cinético foi obtido em pH 9 (239,10 mg g⁻¹) e o menor em pH 11 (196,10 mg g⁻¹). Já para o carvão de casca de coco, o melhor resultado foi obtido em pH 3 (238,10 mg g⁻¹) e o pior em pH 11 (140,80 mg g⁻¹) (TSAI; LAI; SU, 2006). Isto foi explicado pelos valores de pK_a entre 9,6-10,2 da molécula de BPA, ocorrendo a ionização e formação de ânion bisfenolato no intervalo de pH de 9-10. A redução na capacidade de adsorção nos carvões ativados em pH altamente básicos (>10) é causada provavelmente pela repulsão entre o ânion bisfenolato e a superfície com carga negativa nos carvões, consequência da presença de grupos funcionais orgânicos contendo oxigênio na superfície dos adsorventes (TSAI; LAI; SU, 2006).

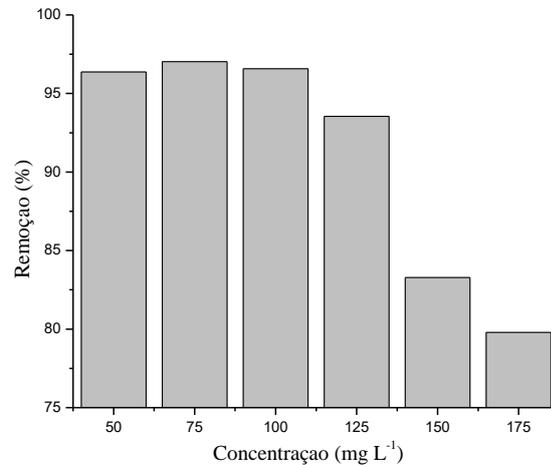
Em outro estudo que se propôs a investigar a remoção de bisfenol A em dois carvões ativados tratados térmica e quimicamente, o menor q_e observado foi obtido em pH 11, e foi igual à 340,40 e 369,00 mg g⁻¹, respectivamente (LIU et al., 2009). Os autores não observaram variação significativa na capacidade adsorptiva dos materiais nos valores de pH de 5 à 9, tendo-se as maiores remoções sido encontradas em pH neutro e levemente alcalino. Estes resultados foram explicados baseando-se na densidade de carga superficial dos adsorventes, além da carga presente na molécula de bisfenol A. Quando o pH da solução foi

similar ao pH_{PCZ} dos carvões (4,95 e 6,87), a densidade de carga superficial na superfície era aproximadamente zero, aumentando a interação π - π entre o contaminante e os adsorventes. Quando um pH maior que 8 foi utilizado, a densidade de carga superficial de ambos os carvões estava negativa, e a molécula de bisfenol A desprotonada, o que aumentou a repulsão eletrostática entre os dois componentes (LIU et al., 2009).

O pH_{PCZ} do carvão em estudo é de 6,29, portanto, comportamento similar ao descrito anteriormente era esperado, havendo uma maior remoção em pH 7, pois esta condição garantiria uma densidade de cargas próxima à zero na superfície do carvão, além de ser uma condição de pH abaixo do pK_a da molécula de BPA, garantindo a forma neutra do contaminante no meio reacional. Isto garantiria uma maior interação π - π entre adsorvente e adsorvato, sendo esta a interação mais importante para a remoção do contaminante, segundo dados da literatura. Pelos resultados de FTIR do CAP em estudo, estão presentes em sua superfície principalmente grupos oxigenados como álcoois, graças ao aparecimento da banda em 1114 cm^{-1} . O pK_a reportado para o grupo $-\text{OH}$ na literatura se encontra entre 9,5 e 13 (VOLESKY, 2007), sendo possível então que, mesmo que o pH em 9 estivesse acima do pH_{PCZ} do CAP, a desprotonação e acúmulo de cargas negativas na superfície do carvão só ocorresse em maior extensão no valor de pH testado igual a 12.

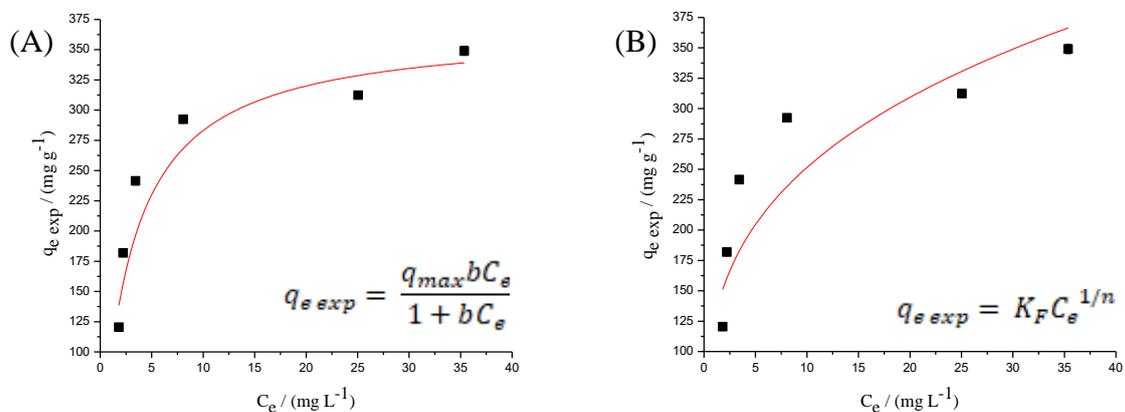
Para a construção da isoterma de adsorção de BPA em CAP, foram utilizados a condição de pH e massa de adsorvente onde observou-se a maior remoção de bisfenol A (pH 9 e 10 mg, respectivamente). Avaliando-se os resultados pela porcentagem de remoção (Figura 18), observou-se uma tendência decrescente de remoção com o aumento da concentração de BPA em solução. O mesmo comportamento é amplamente reportado na literatura (ABDEEN; MOHAMMAD, 2014; ASHISH et al. 2012; ÖZBAY et al., 2013), como no estudo que investigou a adsorção de cromo(VI) em diversas biomassas (MEKONNEN; YITBAREK; SORETA, 2015). A razão para isto é a de que em concentrações menores existem sítios ativos suficientes a serem ocupados pelas moléculas do contaminante. A medida que a concentração de contaminante aumenta em solução, e o número de sítios de ligação permanece o mesmo, a porcentagem de remoção tende a decrescer. Além disso, pode haver repulsão eletrostática entre as moléculas do contaminante, caso apresentem cargas superficiais na condição do estudo, o que também afeta negativamente os valores de remoção (MEKONNEN; YITBAREK; SORETA, 2015).

Figura 18 - Remoção de BPA em CAP em diferentes concentrações iniciais (C_0) de BPA (10 mg de CAP; 25 mL de solução 50-175 mg L⁻¹ de BPA; pH 9; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 3 horas)



A isoterma de adsorção de BPA em CAP, ajustada aos modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich, pode ser visualizada na Figura 19. Para a construção da mesma, foram utilizados os valores de q_e e C_e obtidos para cada concentração avaliada (50 a 175 mg L⁻¹). Adsorventes que geram isotermas com formato de uma curvatura ascendente convexa, como é o caso do CAP em estudo, são denominados de favoráveis ou fortemente favoráveis (BARROS; ARROYO; SILVA, 2013). O aumento nos valores de q_e com a concentração inicial de contaminante é esperada, já que a concentração fornece uma força motriz para superar a resistência à transferência de massa entre o adsorvente e o adsorvato (ÖZBAY et al., 2013).

Figura 19 - Isoterma de adsorção de BPA em CAP, com dados ajustados aos modelos não-lineares de (A) Langmuir e (B) Freundlich (10 mg de CAP; 25 mL de solução 50-175 mg L⁻¹ de BPA; pH 9; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 3 horas)



Os parâmetros obtidos com o ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich para a remoção de BPA em CAP

Modelo		Equação	R ²	b (L mg ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)
Langmuir	NL	$q_{e\ exp} = (367,88 \cdot 0,334 \cdot C_e) / (1 + 0,334 \cdot C_e)$	0,925	0,334	367,88
	L	$C_e / q_{e\ exp} = 0,0071 + 0,0027 \cdot C_e$	0,993	0,386	364,96
Modelo		Equação	R ²	1/n	$\frac{K_F}{(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}}$
Freundlich	NL	$q_{e\ exp} = 126,62 \cdot C_e^{0,298}$	0,788	0,298	126,62
	L	$\log q_{e\ exp} = 2,138 + 0,279 \cdot \log C_e$	0,718	0,279	137,55
Modelo		Equação	R ²	K _{RP} (L mg ⁻¹)	$\frac{\alpha_{RP}}{(\text{mg L}^{-1})^g} \cdot g$
RP	NL	$q_{e\ exp} = (89,40 \cdot C_e) / (1 + 0,11 \cdot C_e^{1,24})$	0,942	89,40	0,11 1,24
Modelo		Equação	R ²	q _{DR} (mg g ⁻¹)	K _{DR} (mol ² kJ ⁻²)
DR	NL	$q_{e\ exp} = 318,43 \cdot e^{(-7,92 \cdot 10^{-7} \cdot \epsilon^2)}$	0,985	318,43	$7,92 \cdot 10^{-7}$

Legenda: (NL) não-linear; (L) linear; (RP) Redlich-Peterson; (DR) Dubinin-Radushkevich.

Para um bom adsorvente, uma alta capacidade máxima de adsorção em monocamada (q_{max}) e uma inclinação íngreme na primeira porção da isoterma (alto valor da constante de Langmuir, b) são desejáveis, sendo que b é um parâmetro relacionado à afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (TRAN et al., 2017). No presente trabalho, o melhor ajuste foi obtido com o modelo linearizado de Langmuir (R² 0,993), onde um q_{max} de 364,96 mg g⁻¹ e b de 0,386 L mg⁻¹ foram obtidos. O modelo não-linearizado gerou um menor ajuste (R² 0,925), um q_{max} levemente superior (367,88 mg g⁻¹) e um b inferior (0,334 L mg⁻¹) ao obtido com o modelo linear. Em estudo que investigou a remoção de BPA em carvão ativado pulverizado, um q_{max} de 354,71 mg g⁻¹ e um b de 0,230 L mg⁻¹ foram obtidos (GONG et al., 2016). O valor de q_{max} é muito similar ao obtido no presente estudo, no entanto, o valor de b é inferior, indicando que o carvão aqui estudado possui maior afinidade com a molécula de BPA. O fator de separação (R_L), calculado com o b de 0,386 L mg⁻¹ gerou valores na faixa de 0,05-0,02 (adimensional), o que indica que o processo de adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$).

Conforme apresentado na seção 3.2.2, o modelo de Langmuir, que melhor explicou o comportamento dos dados obtidos, parte dos seguintes princípios: (1) as moléculas são adsorvidas em sítios definidos presentes na superfície do adsorvente, sendo que todos os sítios apresentam a mesma energia de adsorção; (2) a adsorção é reversível; (3) quando o adsorvato ocupa um sítio, este sítio se torna indisponível para outra adsorção ocorrer; (4) não existe interação entre as moléculas adsorvidas; (5) ocorre a formação de uma monocamada; (6) o adsorvente é estruturalmente homogêneo, e (7) a intensidade das forças de atração

intermoleculares cai rapidamente com a distância (RANGABHASHIYAM et al., 2014; TRAN et al., 2017). Portanto, considera-se que o carvão pulverizado utilizado no presente estudo possui essencialmente uma superfície homogênea onde ocorre a formação de uma monocamada de moléculas de BPA.

Os dados não se ajustaram adequadamente ao modelo de Freundlich ($R^2 < 0,8$), onde valores para a constante de Freundlich (K_F) de 126,62 e 137,55 ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$, e um fator de heterogeneidade ($1/n$) de 0,298 e 0,279 (adimensional) foram obtidos através da equação não-linear e linear, respectivamente. A constante de Freundlich (K_F) é um parâmetro que representa a quantidade de BPA adsorvido no material, por unidade de concentração. Valores de $1/n < 1$ são normalmente obtidos para a maioria dos compostos orgânicos em carvão ativado (FAUST; ALY, 1987), e são indicativos de uma adsorção favorável (INIYNBOR; ADEKOLA, OLATUNJI, 2016). Portanto, além do formato da isoterma ter gerado um indicativo de processo favorável, como citado anteriormente, o fator de heterogeneidade corrobora esta conclusão. O valor de $1/n$ é também um indicativo da heterogeneidade da superfície do adsorvente, se tornando mais heterogêneo a medida que o valor se aproxima de zero (FOO; HAMEED, 2010). Já em relação à intensidade de adsorção, quanto maior o valor de $1/n$, mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorvato (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011). Em estudo que investigou a adsorção de BPA em casca de amêndoa e casca de pinheiro, o maior K_F obtido foi igual a 0,54 e 0,74 ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$, respectivamente (ANTUNES et al., 2012). Já na remoção de BPA em carvão ativado de resíduo da extração de óleo de palma, um K_F de 20,66 ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ foi obtido (WIRASNITA, 2014). Os valores são inferiores aos obtidos pelo CAP deste estudo, demonstrando que o carvão comercial utilizado é uma boa alternativa para a remoção de bisfenol A da água.

Valores para as constantes de Redlich-Peterson, K_{RP} e α_{RP} , de 89,40 L g^{-1} e 0,11 ($\text{mg L}^{-1})^{-g}$ foram obtidos, respectivamente. Na remoção de BPA em zeólita, os valores encontrados foram iguais a 140,85 L g^{-1} para K_{RP} e 1,092 ($\text{mg L}^{-1})^{-g}$ para α_{RP} , sendo o modelo que melhor explicou os dados obtidos (TSAI et al., 2006). Neste estudo, a isoterma não pôde ser adequadamente descrita pelo modelo de Redlich-Peterson, já que o expoente g (adimensional) se encontra fora do intervalo de 0 a 1 (TRAN et al., 2017).

O modelo de Dubinin-Radushkevich foi desenvolvido a fim de contabilizar o efeito da estrutura porosa do adsorvente. Um coeficiente de determinação (R^2) de 0,985 foi obtido com o modelo, superior aos coeficientes obtidos com os modelos de Freundlich e Redlich-

Peterson. Uma capacidade de adsorção (q_{DR}) de $318,43 \text{ mg g}^{-1}$ foi obtida, além de uma constante K_{DR} de $7,92 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$, relacionada com a energia de adsorção.

Uma comparação com dados encontrados na literatura para a remoção de BPA em diferentes adsorventes pode ser visualizada na Tabela 10. O q_{max} encontrado para o CAP do presente estudo é inferior ao encontrado para outros adsorventes, como o carvão granular produzido a partir de casca de batata ($454,60 \text{ mg g}^{-1}$), mas superior a muitos outros materiais, como a zeólita modificada ($114,90 \text{ mg g}^{-1}$) utilizada por Dong et al. (2010).

Tabela 10 – Valores de capacidade máxima de adsorção em monocamada (q_{max}) para a remoção de BPA em diferentes adsorventes

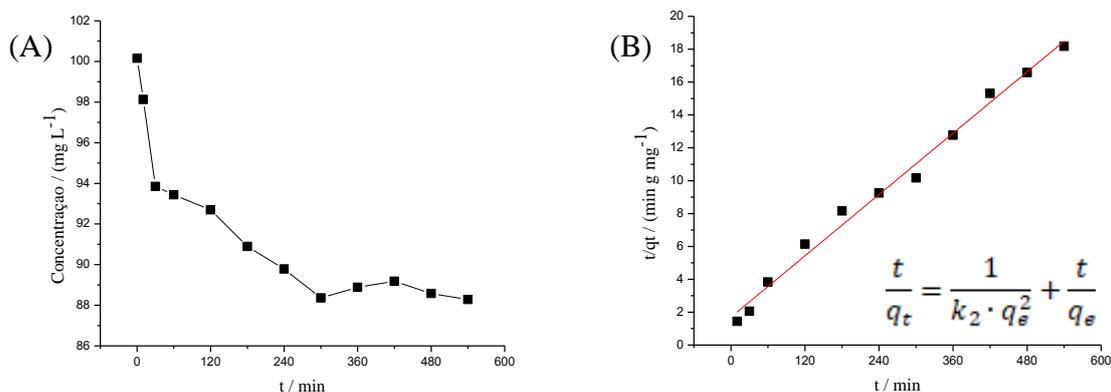
Adsorvente	q_{max} (mg g^{-1})	Referência
CAG casca de batata	454,60	Arampatzidou; Deliyanni (2016)
CAG comerciais com modificação	392,90 e 424,90	Liu et al. (2009)
CAP Norit® SAE-Super	364,96	Presente estudo
CAP comercial sem modificação	354,71	Gong et al. (2016)
CAG comercial betuminoso	328,30	Tsai; Lai; Su (2006)
CAG comercial casca de côco	263,20	Tsai; Lai; Su (2006)
Nanoesferas porosas de carbono	203,00	Tripathi et al. (2014)
Zeólita modificada	114,90	Dong et al. (2010)
Hidrogel de β CD e HPMC	14,60	Souza; Petri (2018)

Legenda: (β CD) β -ciclodextrina; (HPMC) hidroxipropil metilcelulose.

5.3 Remoção de BPA em óxido de grafeno

Para averiguar qual seria a remoção de BPA em GO, em relação ao tempo de contato, um estudo cinético foi realizado com o material, e os resultados podem ser visualizados na Figura 20.

Figura 20 - Cinética da remoção de BPA em GO avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (10 mg de GO; 25 mL de solução 100 mg L^{-1} de BPA; pH 7; 200 rpm; $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)



Os dados foram avaliados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, como pode ser visualizado na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem na remoção de BPA em GO

Modelo	Equação	R ²	q _e calculado (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = 1,32 - 0,002 \cdot t$	0,959	20,83	$3,91 \cdot 10^{-3}$	
Modelo	Equação	R ²	q _e calculado (mg g ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo-segunda ordem	$t/q_t = 1,70 + 0,03 \cdot t$	0,989	32,16	30,07	$0,06 \cdot 10^{-4}$
Modelo	Equação	R ²	C (mg g ⁻¹)	k _p (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	
Difusão intrapartícula	$q_t = 4,39 + 1,41 \cdot t^{1/2}$	0,957	4,39	1,41	

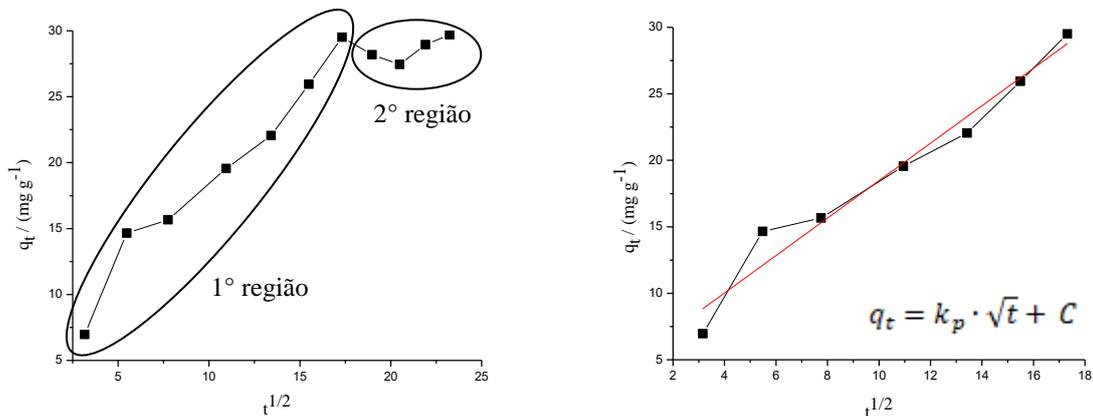
O modelo que melhor descreveu os dados obtidos foi o de pseudo-segunda ordem (R² 0,989). O q_e obtido pela equação do modelo (q_e calculado), igual à 32,16 mg g⁻¹, foi próximo ao obtido experimentalmente (30,07 mg g⁻¹). A constante do modelo de pseudo-segunda ordem, k₂, foi igual a 0,06·10⁻⁴ g mg⁻¹ min⁻¹. Este valor é inferior ao obtido com o CAP utilizado no presente estudo (0,77·10⁻⁴ g mg⁻¹ min⁻¹), o que sugere que um tempo mais longo é necessário para que o GO consiga remover o contaminante da água. No entanto, o k₂ do GO é superior ao obtido na remoção de bisfenol A em carvão ativado de resíduo de óleo de palma, igual a 0,03·10⁻⁴ g mg⁻¹ min⁻¹. Pela avaliação dos dados cinéticos, o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio foi igual a 360 minutos, superior ao CAP testado (120 minutos).

Outro modelo testado foi o de pseudo-primeira ordem, sendo obtido um coeficiente de determinação (R²) igual a 0,959. Apesar do valor alto de R², o q_e calculado pelo modelo (20,83 mg g⁻¹) foi menor ao obtido experimentalmente (30,07 mg g⁻¹). Para a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (k₁), um valor de 3,91·10⁻³ min⁻¹ (ou 0,004 min⁻¹) foi obtido, resultado inferior ao obtido para o CAP (0,01 min⁻¹), o que indica que o carvão é mais rápido em remover o contaminante do meio líquido.

Na relação entre q_t e t^{1/2}, como pode ser notado pelo gráfico da Figura 21(A), são visualizadas ao menos duas regiões com coeficientes angulares distintos, o que indica que a adsorção de BPA em GO é governada por mais de um mecanismo. Ainda, como os dados não passam pela origem, conclui-se que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo (DIAGBOYA; OLU-OWOLABI; ADEBOWALE, 2014b). A constante C do modelo indica a quantidade de espécies de contaminante adsorvidas até a camada limite (TRAN et al., 2017), e foi igual à 4,39 mg g⁻¹, valor inferior ao obtido para q_e calculado

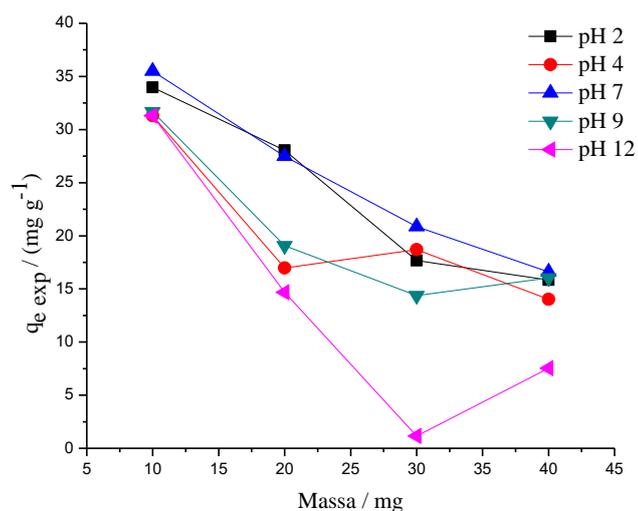
(32,16 mg g⁻¹). Um valor para a constante de velocidade, k_p , igual a 1,41 mg g⁻¹ min^{-1/2} foi obtido, inferior ao obtido para o CAP em estudo (1,87 mg g⁻¹ min^{-1/2}).

Figura 21 – Adsorção de BPA em GO avaliada pelo modelo de difusão intrapartícula, em (A) todo o intervalo de tempo e (B) primeira região



Após estabelecido o tempo de equilíbrio, o GO foi avaliado pelo uso de diferentes combinações de massa e valores de pH da solução de BPA, a fim de averiguar os efeitos destes dois parâmetros sobre a capacidade adsorptiva ($q_{e \text{ exp}}$) do material, obtida experimentalmente. Os resultados podem ser visualizados na Figura 22.

Figura 22 - Remoção de BPA em GO avaliada pelos valores da capacidade de adsorção ($q_{e \text{ exp}}$) do adsorvente (10-40 mg de GO; 25 mL de solução 100 mg L⁻¹ de BPA; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 7 horas)



Os melhores resultados foram obtidos com a massa de 10 mg em todos os valores de pH. Dentre as capacidades de adsorção ($q_{e \text{ exp}}$) obtidas com a massa de 10 mg, o uso de pH 7 gerou o melhor resultado (35,50 mg g⁻¹) seguido pelo pH igual a 2 (33,97 mg g⁻¹). Os piores

resultados, em todas as massas testadas, foram obtidos quando utilizada uma solução em pH 12. Sabe-se pelo FTIR do GO produzido neste estudo, que grupos –OH estão presentes e que, de acordo com dados da literatura, o pKa de hidroxilas se encontra entre 9,5 e 13 (VOLESKY, 2007). Como discutido anteriormente para o CAP, é possível que, mesmo que o pH da solução estivesse acima do pH_{PCZ} do GO quando utilizadas as condições de pH 7 e 9, que a densidade de cargas negativas se acumulasse em maior extensão apenas em pH 12. É entre pH 9-10 que a molécula de BPA se transforma em ânion bisfenolato, o que contribui ainda mais para a redução na remoção do contaminante em pH 12. Em estudo conduzido por Maliyekkal et al. (2013), que investigou a remoção de pesticidas em GO e GO reduzido, foi verificado que mudanças no pH da solução não interferiram na capacidade de remoção dos materiais. O mesmo não foi verificado no presente trabalho, sendo concluído que o pH é um importante parâmetro de controle na remoção de BPA da água.

Apesar do óxido de grafeno e o grafeno apresentarem características excelentes, como uma alta área específica teórica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e estrutura plana (STOLLER et al., 2012), a avaliação da capacidade de adsorção do GO produzido neste estudo ($35,50 \text{ mg g}^{-1}$) foi muito inferior ao do CAP comercial utilizado ($364,96 \text{ mg g}^{-1}$). No entanto, a capacidade de adsorção do GO é superior ao reportado para outros materiais, como pode ser visualizado na Tabela 12. Ifelebuegu et al. (2015), estudando a remoção de BPA em um carvão ativado granular (CAG) comercial e em resíduos de folha de chá preto, alcançaram valores de 16,26 e 18,35 mg g^{-1} , respectivamente.

Tabela 12 – Valores de capacidade máxima de adsorção em monocamada (q_{max}) para a remoção de BPA em diferentes adsorventes

Adsorvente	q_{max} (mg g^{-1})	Referência
CAG casca de batata	454,60	Arampatzidou; Deliyanni (2016)
CAG comerciais com modificação	392,90 e 424,90	Liu et al. (2009)
CAP Norit® SAE-Super	364,96	Presente estudo
CAP comercial sem modificação	354,71	Gong et al. (2016)
Grafeno	182,00	Xu; Wang; Zhu (2012)
Zeólita modificada	114,90	DONG et al. (2010)
Grafeno	94,06	Bele; Samanidou; Deliyanni (2016)
GO	35,50	Presente estudo
GO	17,27	Bele; Samanidou; Deliyanni (2016)
CAG comercial e folhas de chá preto	16,26 e 18,35	Ifelebuegu et al. (2015)
Hidrogel de β CD e HPMC	14,60	Souza; Petri (2018)
Grafeno	2,00	Wang et al. (2017)

Legenda: (β CD) β -ciclodextrina; (HPMC) hidroxipropil metilcelulose.

Em estudo que buscou avaliar e comparar a adsorção de bisfenol A e triclosan em grafeno e carvão ativado, um resultado inferior ao deste estudo foi obtido. A capacidade

máxima de adsorção (q_{max}) calculada para o grafeno foi igual a 2 mg g^{-1} na remoção de BPA, não demonstrando ter capacidade superior ao carvão ativado para a remoção do composto da água (WANG et al., 2017). Um valor de q_{max} de 182 mg g^{-1} para a remoção de BPA em grafeno foi encontrado em outro estudo, sendo apontados como prováveis mecanismos de interação entre o contaminante e o adsorvente, as interações π - π , além de ligações de hidrogênio (XU; WANG; ZHU, 2012).

Em estudo da literatura, a presença de uma reduzida quantidade de grupos funcionais oxigenados demonstrou ser uma vantagem em relação à capacidade de adsorção do material na remoção de BPA (BELE; SAMANIDOU; DELIYANNI, 2016). Os autores averiguaram a remoção de BPA por óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e grafeno, resultando em q_{max} de $17,27 \text{ mg g}^{-1}$, $80,81 \text{ mg g}^{-1}$ e $94,06 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Como o óxido de grafeno, dentre os três materiais testados, é o que apresenta maior número de grupos oxigenados, concluiu-se que a presença destes grupos na superfície é um fator que dificulta a remoção de bisfenol A, sendo a interação π - π provavelmente o mecanismo predominante na remoção deste composto da água (BELE; SAMANIDOU; DELIYANNI, 2016).

Outro estudo que averiguou a remoção de BPA em carvões ativados com diferentes tratamentos de superfície, também concluiu que a presença de grupos oxigenados não é vantajosa em relação à adsorção de BPA. A oxidação resultou em adição de grupos carboxílicos e hidroxilas sobre a superfície do adsorvente. Estes grupos não apenas retiraram elétrons da superfície do material, mas também aumentaram a afinidade do carvão à água. Portanto, um aglomerado de moléculas de água foi formado por ligações de hidrogênio sobre a superfície dos carvões, inibindo assim a adsorção de BPA (LIU et al., 2009).

Em estudo que utilizou adsorventes minerais para remover BPA, incluindo andesito, terra diatomácea, dióxido de titânio, terra de branqueamento ativada, além de dois carvões ativados, concluiu que a remoção em carvões é significativamente superior a todos os adsorventes minerais testados. Isto foi explicado pela alta área superficial dos carvões, e também pela sua menor polaridade superficial em comparação com os adsorventes minerais, o que estabelece maior interação com a molécula de BPA altamente hidrofóbica (TSAI; LAI; SU, 2006).

Baseado nos estudos reportados acima, conclui-se que a presença de grupos oxigenados na superfície do óxido de grafeno produzido neste estudo pode ser um dos motivos que geraram uma baixa capacidade de adsorção para a remoção de BPA por este material. A variedade de respostas encontradas na literatura para o mesmo material é resultado de uma série de fatores. O grafeno possui um grande potencial em muitas

aplicações, mas antes deste material poder ser utilizado e produzido em larga escala, um dos maiores problemas no uso industrial do material precisa ser resolvido: a falta de reprodutibilidade (PUMERA, 2011; WEISS et al., 2016). Isto porque as propriedades e características do material final dependem fortemente do método de fabricação utilizado (PUMERA, 2011). O método de Hummers é comumente utilizado para a obtenção de óxido de grafeno, e possui três vantagens principais. A primeira é a de que a reação pode ser completada em poucas horas. Em segundo lugar, a substituição de KClO_3 por KMnO_4 promove uma reação mais segura, evitando a evolução de ClO_2 . E terceiro, o uso de NaNO_3 ao invés de HNO_3 elimina a formação de vapores ácidos (CHEN et al., 2013). No entanto, o controle de qualidade de cada batelada de grafeno produzida pelo método de Hummers identifica diferenças que são inaceitáveis para fins comerciais (SYRETT, 2013).

Melhorias no método de Hummers são identificadas na literatura, como o método desenvolvido por Marcano et al. (2010). Através da substituição de NaNO_3 por H_2SO_4 e H_3PO_4 , além de dobrar a quantidade de KMnO_4 utilizada, os pesquisadores conseguiram conduzir o preparo sem a liberação de gases tóxicos e com fácil controle da temperatura. O óxido de grafeno obtido por este método apresentou maior grau de oxidação do que o promovido pelo método de Hummers, o que modifica as características físico-químicas do material final. No entanto, mesmo existindo muitas propostas de modificação no método original de preparo, a produção de um material de alta qualidade, em grandes quantidades, preço baixo e de maneira reprodutível continua sendo um dos maiores desafios na comercialização de grafeno e seus derivados (TATAROVA et al., 2017).

A influência de outros fatores sobre o processo ou qualidade do material final é reportada na literatura. O tamanho e morfologia das partículas de grafite exerce influência sobre o tempo necessário para produzir o óxido de grafeno através do método de Hummers, sendo observado um maior grau de oxidação em partículas menores (SHOJAEENEZHAD; FARBOD; KAZEMINEZHAD, 2017). A textura e tamanho dos cristais que formam o grafite também demonstraram influência sobre a oxidação do material, sendo que há uma preferência de ataque nas bordas das partículas de grafite, ao limite de cada cristal e aos defeitos no plano basal do material de partida (BOTAS et al., 2012; EVANS et al., 1975).

A preparação de grafeno através de óxido de grafeno pode ser obtida por redução térmica ou química. A investigação do efeito da temperatura (200-900 °C) sobre a estrutura e capacidade adsorptiva do material foi investigada por Dolbin et al. (2016), sendo estabelecido que em 900 °C a capacidade adsorptiva aumenta. Isto porque a maior temperatura empregada

gera mais defeitos na superfície do material, o que promove maior acesso das moléculas ao espaço entre as folhas do grafeno (DOLBIN et al., 2016).

O resultado inferior encontrado para o GO deste estudo, se comparado com o q_{max} de 182 mg g⁻¹ para a remoção de BPA em grafeno obtido por Xu, Wang e Zhu (2012), pode ser explicado por alguns fatores. Os autores sugerem que a principal interação entre o BPA e o grafeno se dá por interações π - π , e em escala menor, as ligações de hidrogênio. Portanto, conclui-se que a presença de grupos funcionais oxigenados presentes no GO deste estudo foi um fator desvantajoso na remoção de BPA da água. É de se esperar que, como reportado por Liu et al. (2009), a presença de grupos oxigenados também tenha aumentado a interação do material com a água, formando aglomerados de moléculas do solvente sobre a superfície do material e minimizando dessa forma a adsorção de BPA na superfície do GO. Além do material utilizado por Xu, Wang e Zhu (2012) ser diferente (grafeno e não óxido de grafeno), o método de preparação dos materiais utilizados pelos autores difere em alguns pontos do método utilizado neste trabalho. A proporção de H₂O₂ 30% utilizada pelos autores é levemente superior (20 mL para 2 g de grafite) ao utilizado neste estudo (18 mL para 3 g de grafite). Além disso, a lavagem do material na etapa de centrifugação foi realizada com uma solução 10% HCl e na sequência, água deionizada, enquanto neste estudo a lavagem do material foi realizada apenas com água. O material, após ser filtrado, foi seco à temperatura ambiente, enquanto no presente estudo utilizou-se uma estufa à 40 °C para realizar a retirada de umidade do material. O estudo seguiu ainda com uma redução do GO à grafeno pela redução com hidrazina, etapa que não foi realizada no presente trabalho.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas pelo presente trabalho são descritas a seguir.

- Os resultados de FTIR e DRX demonstraram que a oxidação do grafite *flake* através do método de Hummers foi obtida com sucesso, resultando na obtenção do óxido de grafeno (GO);
- A análise de DRX demonstrou que a etapa de diálise foi fundamental para purificar o GO produzido no estudo, tendo o material como prováveis impurezas óxidos de manganês;
- O resultado da análise de sorção/dessorção de N₂ demonstrou que o CAP utilizado é essencialmente mesoporo, com diâmetro médio de microporos igual a 1,5 nm, o que sugere que o BPA tem acesso inclusive aos poros de menor tamanho presentes no adsorvente;
- O CAP investigado pelo estudo mostrou resultados interessantes na remoção de BPA da água. A adsorção se mostrou favorável, rápida (equilíbrio em 120 minutos), e uma capacidade máxima de adsorção em monocamada (q_{max}) de 364,96 mg g⁻¹ foi obtida com o material;
- O tempo de equilíbrio necessário para a remoção de BPA em GO foi de 360 minutos. O uso de 10 mg de GO em pH 7 se mostrou mais vantajosa, pois gerou a maior capacidade de adsorção (q_e) dentre as condições testadas, igual a 35,50 mg g⁻¹;
- A presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do GO pode ser uma desvantagem, já que o mecanismo predominante de remoção de BPA são as interações π - π entre os anéis presentes no contaminante e na superfície do adsorvente;
- O GO produzido pelo estudo, apesar de demonstrar menor eficiência do que o CAP comercial, pode ser uma boa alternativa para a remoção de BPA em concentrações ambientais, já que o contaminante se encontra em níveis de ng L⁻¹ à μ g L⁻¹ em águas naturais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar este estudo, e averiguar na sua totalidade as vantagens e desvantagens do uso do GO como adsorvente para a remoção de bisfenol A da água, sugere-se como etapas para trabalhos futuros:

- Testar modificações de superfície no GO produzido, a fim de aumentar a capacidade de adsorção do material para a adsorção de BPA;
- Testar a regeneração do GO após sua utilização como adsorvente, pois a perda de eficiência após a regeneração poderia ser menor do que o carvão ativado comercial testado, e o processo poderia ser mais simples do que o necessário para o carvão;
- Avaliar o custo de produção do carvão ativado e do óxido de grafeno, já que o óxido de grafeno é produzido pela oxidação do grafite, um material de baixo custo e encontrado em abundância. Ser um material mais interessante economicamente, apesar de ser menos eficiente e rápido do que o carvão comercial, pode gerar interesse no uso do GO para remoção de BPA da água em concentrações ambientais;
- Testar a remoção de BPA com GO e CAP em águas naturais, pois a presença de íons e moléculas interferentes pode resultar em diferentes perdas de eficiência para ambos os materiais;
- Avaliar de forma mais aprofundada quantas e quais são as etapas envolvidas na adsorção de BPA no CAP e GO utilizados no presente estudo.

REFERÊNCIAS

- ABDEEN, Z.; MOHAMMAD, S. G. Study of the adsorption efficiency of an eco-friendly carbohydrate polymer for contaminated aqueous solution by organophosphorus pesticide. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 4, n.1, p. 16-28, 2014.
- ALSBAIEE, A.; SMITH, B. J.; XIAO, L.; LING, Y.; HELBLING, D. E.; DITCHEL, W. R. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. **Nature**, v. 529, p. 190-194, 2016.
- ALSLAIBI, T. M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M. A.; FOUL, A. A. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 7, p. 1183-1190, 2013.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.
- AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; MANZOOR, U. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1-24, 2014.
- ANDRIJANTO, E.; SUBIYANTO, G.; MARLINA, N.; CITRA, H.; LINTANG, C. Preparation of graphene oxide sand composites as super adsorbent for water purification application. **MATEC Web of Conferences**, v. 156, p. 1-5, 2018.
- ANTUNES, M. C. G.; PINTO, S.; BRAGA, F. G.; SILVA, J. C. G. E. Optimisation of bisphenol A removal from water using chemically modified pine bark and almond shell. **Chemistry and Ecology**, v. 28, n. 2, p. 141-152, 2012.
- ARAMPATZIDOU, A. C.; DELIYANNI, E. A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 101-112, 2016.
- ARNOLD, S. M.; CLARK, K. E.; STAPLES, C. A.; KLECKA, G. M.; DIMOND, S. S.; CASPERS, N.; HENTGES, S. G. Relevance of drinking water as a source of human exposure to bisphenol A. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 23, n. 2, p. 137-144, 2012.
- ASHISH, S.; MANDHARE, A.; SALVI, P.; PAWAR, D.; RAUT, P.; ANUSE, M.; KOLEKAR, S. Removal of Bi(III) with adsorption technique using coconut shell activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4, p. 768-775, 2012.
- AVILA-VEGA, Y. I.; LEYVA-PORRAS, C. C.; MIRELES, M.; QUEVEDO-LÓPEZ, M.; MACOSSAY, J.; BONILLA-CRUZ, J. Nitroxide-functionalized graphene oxide from graphite oxide. **Carbon**, v. 63, p. 376-389, 2013.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1-11, 2017.

AZIZI, A.; TORABIAN, A.; MONIRI, E.; HASSANI, A. H.; PANAHI, H. A. Adsorption performance of modified graphene oxide nanoparticles for the removal of toluene, ethylbenzene, and xylenes from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 59, p. 28806-28821, 2016.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A. General aspects of aqueous sorption process in fixed beds. **INTECH**, p. 361-386, 2013.

BASHEER, C.; LEE, H. K. Analysis of endocrine disrupting alkylphenols, chlorophenols and bisphenol-A using hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with injection port-derivatization gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1057, n. 1-2, p. 163-169, 2004.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol-A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

BAUTISTA-TOLEDO, M. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; OCAMPO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARÍN, F.; SÁNCHEZ-POLO, M. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, v. 73, p. 338-350, 2014.

BEDIN, K. C.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P. A. F.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; SOUZA, P. S. C.; YOKOYAMA, J. T. C.; ALMEIDA, V. C. Porosity enhancement of spherical activated carbon: influence and optimization of hydrothermal synthesis conditions using response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 991-999, 2018.

BELE, S.; SAMANIDOU, V.; DELIYANNI, E. Effect of the reduction degree of graphene oxide on the adsorption of bisphenol A. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 573-585, 2016.

BHATNAGAR, A.; HOGGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

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

BOLOTIN, K. I.; SIKES, K. J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, v. 146, n. 9, p. 351-355, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017. Dispõe sobre a Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União Nº 190**, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 03 out. 2017. Seção 1 – Suplemento – p. 360.

BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. **The Analyst**, v. 135, n. 11, p. 2768-2778, 2010.

BOTAS, C.; ÀLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; ARES, P.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MENENDEZ, R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 275-282, 2012.

CAREGHINI, A.; MASTORGIO, A. F.; SAPONARO, S.; SEZENNA, E. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 5711-5741, 2015.

CHABOT, V.; HIGGINS, D.; YU, A.; XIAO, X.; CHEN, Z.; ZHANG, J. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1564-1596, 2014.

CHAKRAPANI, C. H.; BABU, C. H. S.; VANI, K. N. K.; RAO, K. S. Adsorption kinetics for the removal of fluoride from aqueous solution by activated carbon adsorbents derived from the peels of selected citrus fruits. **E-Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 419-427, 2010.

CHEN, K. Y.; CHOU, P. H. Detection of endocrine active substances in the aquatic environment in southern Taiwan using bioassays and LC-MS/MS. **Chemosphere**, v. 152, p. 214-220, 2016.

CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225-229, 2013.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. **Lewis Publishers**, 1998.

CUNHA, S. C.; ALVES, R. N.; FERNANDES, J. O.; CASAL, S.; MARQUES, A. First approach to assess the bioaccessibility of bisphenol A in canned seafood. **Food Chemistry**, v. 232, p. 501-507, 2017.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; DJAZI, F.; BOUCHEKIMA, B.; LALLAM, A.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 112-121, 2015.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2009.

DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5288-5301, 2014.

DOLBIN, A. V.; KHLISTYUCK, M. V.; ESEL'SON, V. B.; GAVRILKO, V. G.; VINNIKOV, N. A.; BASNUKAEVA, R. M.; MALUENDA, I.; MASER, W. K.; BENITO, A. M. The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials. **Applied Surface Science**, v. 361, p. 213-220, 2016.

DOLLIMORE, D.; SPOONER, P.; TURNER, A. The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas. **Surface Technology**, v. 4, n. 2, p. 121-160, 1976.

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

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DIAGBOYA, P. N.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Microscale scavenging of pentachlorophenol in water using amine and tripolyphosphate-grafted SBA-15 silica: batch and modeling studies. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 42-49, 2014a.

DIAGBOYA, P. N.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Evaluation of pyrene sorption-desorption on tropical soils. **Journal of Environmental Management**, v. 137, p. 1-9, 2014b.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J. P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C. Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 4, 293-342, 2009.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 1, p. 1-13, 2008.

ELSAGH, A.; MORADI, O.; FAKHRI, A.; NAJAFI, F.; ALIZADEH, R.; HADDADI, V. Evaluation of the potential cationic dye removal using adsorption by graphene and carbon nanotubes as adsorbents surfaces. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 2862-2869, 2017.

ERHAYEM, M.; AL-TOHAMI, F.; MOHAMED, R.; AHMIDA, K. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the sorption of mercury (II) onto activated carbon from Rosmarinus officinalis leaves. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, p. 1-10, 2015.

EVANS, E. L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D.; MARTIN-RODRÍGUEZ, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Kinetics of the formation of graphite oxide. **Carbon**, v. 13, n. 6, p. 461-464, 1975.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption processes for water treatment. **Butterworths**, London, 1987.

FERRARI, E.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 4, p. 22-30, 1998.

- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modelling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.
- FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. Inputs of domestic and industrial sewage in upper Iguassu, Brazil identified by emerging compounds. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 215, n. 1-4, p. 251-259, 2011.
- FU, H.; LI, X.; WANG, J.; LIN, P.; CHEN, C.; ZHANG, X.; SUFFET, I. H. M. Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: performance, mechanism, and modeling. **Journal of Environmental Sciences**, v. 56, p. 145-152, 2017.
- FU, P.; KAWAMURA, K. Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 10, p. 3138-3143, 2010.
- GAO, Y.; LI, Y.; ZHANG, L. HUANG, H.; HU, J.; SHAH, S. M.; SU, X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by grapheme oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 540-546, 2012.
- GAO, Y. S.; XU, J. K.; LU, L. M.; WU, L. P.; ZHANG, K. X.; NIE, T.; ZHU, X. F.; WU, Y. Overoxidized polypyrrole/graphene nanocomposite with good electrochemical performance as novel electrode material for the detection of adenine and guanine. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 62, p. 261-267, 2014.
- GAO, W.; MAJUMDER, M.; ALEMANY, L. B.; NARAYANAN, T. N.; IBARRA, M. A.; PRADHAN, B. K.; AJAYAN, P. M. Engineered graphite oxide materials for application in water purification. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 6, p. 1821-1826, 2011.
- GLAUSIUSZ, J. The plastics puzzle. **Nature**, v. 508, n. 7496, p. 306-308, 2014.
- GONG, Z.; LI, S.; MA, J.; ZHANG, X. Synthesis of recyclable powdered activated carbon with temperature responsive polymer for bisphenol A removal. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 131-140, 2016.
- GOSCIANSKA, J.; MARCINIAK, M.; PIETRZAK, R. Ordered mesoporous carbons modified with cerium as effective adsorbents for azo dyes removal. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 236-245, 2015.
- GURUNATHAN, S.; HAN, J. W.; EPPAKAYALA, V.; KIM, J. H. Green synthesis of graphene and its cytotoxic effects in human breast cancer cells. **International Journal of Nanomedicine**, v. 8, p. 1015-1027, 2013.
- HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 121-126, 2009.
- HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I. Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization, and environmental applications. **Springer**, 289 p., 2014.

HSIEH, C. T.; TENG, H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. **Carbon**, v. 38, n. 6, p. 863-869, 2000.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, Parte B, p. 332-340, 1998.

HU, W.; PENG, C.; LUO, W.; LV, M.; LI, X.; LI, D.; HUANG, Q.; FAN, C. Graphene-based antibacterial paper. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 4317-4323, 2010.

HUANG, N. M.; LIM, H. N.; CHIA, C. H.; YARMO, M. A.; MUHAMAD, M. R. Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 3443-3448, 2011.

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

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; SMANIOTTO, A.; LOPES, C. N.; DEBACHER, N. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E. Reactivity of the intermediates of the reduction of SO₂. Functionalization of graphite, graphite oxide and graphene oxide. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 344-351, 2014.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

IFELEBUEGU, A. O.; UKPEBOR, J. E.; OBIDIEGWU, C. C.; KWOFI, B. C. Comparative potential of black tea leaves waste to granular activated carbon in adsorption of endocrine disrupting compounds from aqueous solution. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 1, n. 3, p. 205-214, 2015.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNKI, G. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v. 15, p. 14-27, 2016.

JALAL, N.; SURENDRANATH, A. R.; PATHAK, J. L.; YU, S.; CHUNG, C. Y. Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 76-84, 2018.

JAVADIAN, H.; GHAEMY, M.; TAGHAVI, M. Adsorption kinetics, isotherm, and thermodynamics of Hg²⁺ to polyaniline/hexagonal mesoporous silica nanocomposite in water/wastewater. **Journal of Material Sciences**, v. 49, n. 1, p. 232-242, 2014.

JIUHUI, Q. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 1, p. 1-13, 2008.

JUNIOR, M. A. A.; MATSUSHIMA, J. T.; REZENDE, M. C.; GONÇALVES, E. S.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. Production and characterization of activated carbon fiber from textile PAN fiber. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 9, n. 4, p. 423-430, 2017.

KANG, J. H.; AASI, D.; KATAYAMA, Y. Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 37, n. 7, p. 607-625, 2007.

KARNIB, M.; KABBANI, A.; HOLAIL, H.; OLAMA, Z. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. **Energy Procedia**, v. 50, p. 113-120, 2014.

KLECKA, G. M.; GONSIOR, S. J.; WEST, R. J.; GOODWIN, P. A.; MARKHAM, D. A. Biodegradation of bisphenol A in aquatic environments: river die-away. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 12, p. 2725-2735, 2001.

KONIECZNA, A.; RUTKOWSKA, A.; RACHOŃ, D. Health risk of exposure to bisphenol A (BPA). **Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny**, v. 66, n. 1, p. 5-11, 2015.

KOSIDLO, U.; LARRAMENDI, M. A. R.; TONNER, F.; PARK, H. J.; GLANZ, C.; SKAKALOVA, V.; ROTH, S.; KOLARIC, I. Production methods of graphene and resulting material properties. **NanoEurope Symposium**, 2009.

KUMAR, R. D.; KANNAN, G. K.; KADIRVELU, K. Populus tree wood: a noble bioresource from western Himalayas for the development of various carbon types for the effective application in environment protection i.e., phenol adsorption from wastewater. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 8, n. 6, p. 1-11, 2017.

KURODA, N.; KINOSHITA, Y.; SUN, Y.; WADA, M.; KISHIKAWA, N.; NAKASHIMA, K.; MAKINO, T.; NAKAZAWA, H. Measurement of bisphenol A levels in human blood serum and ascetic fluid by HPLC using a fluorescent labeling reagent. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 30, n. 6, p. 1743-1749, 2003.

LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of graphite oxide revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIU, G.; MA, J.; LI, X.; QIN, Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1275-1280, 2009.

LIU, Y. Application of graphene oxide in water treatment. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 94, p. 1-6, 2017.

LIU, Y.; CHEN, X. Mechanical properties of nanoporous graphene membrane. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 3, p. 1-8, 2014.

LIU, Z.; ROBINSON, J. T.; TABAKMAN, S. M.; YANG, K.; DAI, H. Carbon materials for drug delivery & cancer therapy. **Materials Today**, v. 14, n. 7-8, p. 316-323, 2011.

LONGLONG, T.; XIN, Z.; WEI, Q.; DAN, L.; QIANG, J.; JIN, L.; YUANLV, Y.; ZHAN, L.; WANGSUO, W. The adsorption of water-soluble ionic liquids on graphene oxide of different oxygen content. **RSC Advances**, v. 4, 58536-58545, 2014.

LOPES, V. S. A.; RIENTE, R. R.; SILVA, A. A.; TORQUILHO, D. F.; CARREIRA, R. S.; MARQUES, M. R. C. Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 572-577, 2016.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. **Springer Science & Business Media**, 4^o ed, 2006.

MA, S.; LI, T.; LIU, X.; ZHU, J. Research progress on bio-based thermosetting resins. **Polymer International**, v. 65, p. 164-173, 2016.

MACHADO, C. R. A.; SAGGIORO, E. M.; SILVA, Y. G. L.; PEREIRA, L. P. S.; CAMPOS, J. C. C. Avaliação da adsorção de fenol e bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Ambiente & Água**, v. 10, n. 4, p. 915-927, 2015.

MALIYEKKAL, S. M.; SREEPRASAD, T. S.; KRISHNAN, D.; KOUSER, S.; MISHRA, A. K.; WAGHMARE, U. V.; PRADEEP, T. Graphene: a reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. **Small**, v. 9, n. 2, p. 273-283, 2013.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.

MEKONNEN, E.; YITBAREK, M.; SORETA, T. R. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Cr(VI) onto some selected local adsorbents. **South African Journal of Chemistry**, v. 68, p. 45-52, 2015.

MINATOYA, M.; ARAKI, A.; MIYASHITA, C.; BAMAI, Y. A.; ITOH, S.; YAMAMOTO, J.; ONODA, Y.; OGASAWARA, K.; MATSUMURA, T.; KISHI, R. Association between prenatal bisphenol A and phthalate exposures and fetal metabolic related biomarkers: The Hokkaido study on Environment and Children's Health. **Environmental Research**, v. 161, p. 505-511, 2018.

MISHRA, S. K.; TRIPATHI, S. N.; CHOUDHARY, V.; GUPTA, B. D. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 199, p. 190-200, 2014.

MIYAZAKI, T.; OSHIDA, T. Analysis of pore structure of activated carbon by using image processing of TEM images. **Molecular Crystals & Liquid Crystals Science & Technology**, v. 388, p. 499-504, 2002.

MOKKAPATI, V. R. S. S.; IMER, D. Y. K.; YILMAZ, N.; OZGUZ, V.; KOYUNCU, I. Protein mediated textile dye filtration using graphene oxide-polysulfone composite membranes. **RSC Advances**, v. 5, p. 71011-71021, 2015.

MUHAMAD, M. S.; SALIM, M. R.; LAU, W. J.; YUSOP, Z. A review on bisphenol A occurrences, health effects and treatment process via membrane technology for drinking water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 12, p. 11549-11567, 2016.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**, Fortaleza, 256 p., 2014.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14, 69-78, 2009.

NETO, V. O. S.; RAULINO, G. S. C.; FREIRE, P. T. C.; ARAÚJO-SILVA, M. A.; NASCIMENTO, R. F. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. **Nova Science Publishers**, p. 145-182, 2013.

ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. S.; YARBAY-SAHIN, R. Z.; ÖNAL, E. Full factorial experimental design analysis of reactive dye removal by carbon adsorption. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-13, 2013.

PANICH, A. M.; SHAMES, A. I.; SERGEEV, N. A. Paramagnetic impurities in graphene oxide. **Applied Magnetic Resonance**, v. 44, n. 1, p. 107-116, 2013.

PATEL, B. B.; RAAD, M.; SEBAG, I. A.; CHALIFOUR, L. E. Lifelong exposure to bisphenol A alters cardiac structure/function, protein expression, and DNA methylation in adult mice. **Toxicological Sciences**, v. 133, n. 1, p. 174-185, 2013.

PATROLECCO, L.; CAPRI, S.; ANGELIS, S.; POLESELLO, S.; VALSECCHI, S. Determination of endocrine disrupting chemicals in environmental solid matrices by extraction with a non-ionic surfactant (Tween 80). **Journal of Chromatography A**, v. 1022, n. 1-2, p. 1-7, 2004.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, n. 10, p. 1423-1436, 2000.

PLAZINSKI, W.; DZIUBA, J.; RUDZINSKI, W. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. **Adsorption**, v. 19, n. 5, p. 1055-1064, 2013.

PUMERA, M. Graphene-based nanomaterials for energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 668-674, 2011.

RAMANGKOON, S.; SAENJUM, C.; SIRITHUNYALUG, B. Preparation of rice straw activated charcoal by 2-step H₃PO₄ activation. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 8, n. 4, p. 218-221, 2016.

RAMESHA, G. K.; KUMARA, A. V.; MURALIDHARA, H. B.; SAMPATH, S. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 361, n. 1, p. 270-277, 2011.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANGAGOPAL, G.; SELVARAJU, N. A novel approach of the modified BET isotherm towards continuous column study. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 73, n. 7, p. 489-494, 2014.

RENZ, L.; VOLZ, C.; MICHANOWICZ, D.; FERRAR, K.; CHRISTIAN, C.; LENZNER, D.; EL-HEFNAWY, T. A study of parabens and bisphenol A in surface water and fish brain tissue from the Greater Pittsburgh area. **Ecotoxicology**, v. 22, n. 4, p. 632-641, 2013.

ROBERTS, R. BPA exposure and health effects: educating physicians and patients. **American Family Physician**, v. 85, n. 11, p. 1043-1044, 2012.

ROCHESTER, J. R. Bisphenol A and human health: a review of the literature. **Reproductive Toxicology**, v. 42, p. 132-155, 2013.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1045, n. 1, p. 85-92, 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. **John Wiley & Sons**, 433 p., 1984.

SAJJAD, S.; LEGHARI, S. A. K.; IQBAL, A. Study of graphene oxide structural features for catalytic, antibacterial, gas sensing, and metals decontamination environmental applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 50, p. 43393-43414, 2017.

SANTHI, V. A.; SAKAI, N.; AHMAD, E. D.; MUSTAFA, A. M. Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 427-428, p. 332-338, 2012.

SAVAGE, N.; DIALLO, M. S. Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, n. 4, p. 331-342, 2005.

SCHWARZENBACH, R. P.; ESCHER, B. I.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T. B.; JOHNSON, C. A.; VON GUNTEN, U.; WEHRLI, B. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1072-1077, 2006.

SHAREEF, A.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Aqueous solubilities of estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol, and bisphenol A. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 879-881, 2006.

SHAW, D. J. Introduction to colloid & surface chemistry. **Elsevier Science**, 4^o ed, 1992.

SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **John Wiley & Sons**, 7^o ed, 2012.

- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SHI, L.; CHEN, J.; TENG, L.; WANG, L.; ZHU, G.; LIU, S.; LUO, Z.; SHI, X.; WANG, Y.; REN, L. The antibacterial applications of graphene and its derivatives. **Small**, v. 12, n. 31, p. 4165-4184, 2016.
- SHOJAENEZHAD, S. S.; FARBOD, M.; KAZEMINEZHAD, I. Effects of initial graphite particle size and shape on oxidation time in graphene oxide prepared by Hummers' method. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, n. 4, p. 470-475, 2017.
- SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 119-125, 2011.
- SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; DELGADO, J. A.; MARTÍNEZ, I. Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 599-608, 2002.
- SOUZA, Í. F. T.; PETRI, D. F. S. β -cyclodextrin hydroxypropyl methylcellulose hydrogels for bisphenol A adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 640-648, 2018.
- STACHEL, B.; EHRHORN, U.; HEEMKEN, O. P.; LEPOM, P.; REINCKE, H.; SAWAL, G.; THEOBALD, N. Xenoestrogens in the river Elbe and its tributaries. **Environmental Pollution**, v. 124, n. 3, p. 497-507, 2003.
- STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, v. 377, n. 2, p. 255-272, 2007.
- STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.
- STOLLER, M. D.; MURALI, S.; QUARLES, N.; ZHU, Y.; POTTS, J. R.; ZHU, X.; HA, H. W.; RUOFF, R. S. Activated graphene as a cathode material for Li-ion hybrid supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 10, p. 3388-3391, 2012.
- SUNDARAM, R. S.; GÓMEZ-NAVARRO, C.; BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M.; KERN, K. Electrochemical modification of graphene. **Advanced Materials**, v. 20, n. 16, p. 3050-3053, 2008.
- SUNGUR, S.; KÖROĞLU, M.; ÖZKAN, A. Determination of bisphenol a migrating from canned food and beverages in markets. **Food Chemistry**, v. 142, p. 87-91, 2014.
- SYRETT, L. A natural advantage? Using mined graphite to make graphene. **Industrial Minerals**, p. 37-42, 2013.

TAKA, A. L.; PILLAY, K.; MBIANDA, X. Y. Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: a review.

Carbohydrate Polymers, v. 159, p. 94-107, 2017.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch.

Journal of Applied Sciences, v. 10, n. 21, p. 2565-2571, 2010.

TANG, H.; WANG, M.; LU, T.; PAN, L. Porous carbon spheres as anode materials for sodium-ion batteries with high capacity and long cycling life.

Ceramics International, v. 43, n. 5, p. 4475-4482, 2017.

TARAFDER, A.; MAZZOTTI, M. A method for deriving explicit binary isotherms obeying the ideal adsorbed solution theory.

Chemical Engineering & Technology, v. 35, n. 1, p. 102-108, 2012.

TATAROVA, E.; DIAS, A.; HENRIQUES, J.; ABRASHEV, M.; BUNDALESKA, N.; KOVACEVIC, E.; BUNDALESKI, N.; CVELBAR, U.; VALCHEVA, E.; ARNAUDOV, B.; REGO, A. M. B.; FERRARIA, A. M.; BERNDT, J.; FELIZARDO, E.; TEODORO, O. M. N. D.; STRUNSKUS, T.; ALVES, L. L. GONÇALVES, B. Toward large-scale in free-standing graphene and N-graphene sheets.

Scientific Reports, v. 7, n. 1, p. 1-16, 2017.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).

Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TKACHEV, V.; BUSLAEVA, E. Y.; NAUMKIN, A. V.; KOTOVA, S. L.; LAURE, I. V.; GUBIN, S. P. Reduced graphene oxide.

Inorganic Materials, v. 48, n. 8, p. 796-802, 2012.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review.

Water Research, v. 120, p. 88-116, 2017.

TRIPATHI, P. K.; GAN, L.; LIU, M.; MA, X.; ZHAO, Y.; ZHU, D.; XU, Z.; CHEN, L.; RAO, N. N. One-pot assembly of silica@two polymeric shells for synthesis of hollow carbon porous nanospheres: adsorption of bisphenol A.

Materials Letters, v. 120, p. 108-110, 2014.

TSAI, W. T.; HSU, H. C.; SU, T. Y.; LIN, K. Y.; LIN, C. M. Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite.

Journal of Colloid and Interface Science, v. 299, n. 2, p. 513-519, 2006.

TSAI, W. T.; LAI, C. W.; SU, T. Y. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents.

Journal of Hazardous Materials, v. 134, n. 1, p. 169-175, 2006.

TOZETTO, A.; DEMIATE, I. M.; NAGATA, N. Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP).

Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 27, n. 4, p. 723-728, 2007.

UTRILLA, J. R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 1-23, 2011.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R. DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye rhodamine-b from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 157-170, 2012.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.

WANG, L.; LEE, K.; SUN, Y. Y.; LUCKING, M.; CHEN, Z. ZHAO, J. J.; ZHANG, S. B. Graphene oxide as an ideal substrate for hydrogen storage. **ACS Nano**, v. 3, n. 10, p. 2995-3000, 2009.

WANG, S.; SUN, H.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 336-347, 2013.

WANG, F.; LU, X.; PENG, W.; DENG, Y.; ZHANG, T.; HU, Y.; LI, X. Y. Sorption behavior of bisphenol A and triclosan by graphene: comparison with activated carbon. **ACS Omega**, v. 2, n. 9, p. 5378-5384, 2017.

WEBER, A.; MOREIRA, D. P.; MELO, R. M. C.; VIEIRA, A. B. C.; PRADO, P. S.; SILVA, M. A. N.; BAZZOLI, N.; RIZZO, E. Reproductive effects of oestrogenic endocrine disrupting chemicals in *Astyanax rivularis* inhabiting headwaters of the Velhas River, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 693-703, 2017.

WEISS, J. E.; AHNIYAZ, A.; PERSSON, K.; SUGUNAN, A. Pre-study graphene characterization and standardization. **SIO Graphen**, 2016.

WIRASNITA, R.; HADIBARATA, T.; YUSOFF, A. R. M.; YUSOP, Z. Removal of bisphenol A from aqueous solution by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 225, n. 10, p. 1-12, 2014.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Drinking-water Fact Sheet. **WHO**, 2017.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, p. 1-8, 2009.

WU, F. C.; LIU, B. L.; WU, K. T.; TSENG, R. L. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21-27, 2010.

XU, J.; WANG, K.; ZU, S. Z.; HAN, B. H.; WEI, Z. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. **ASC Nano**, v. 4, n. 9, p. 5019-5026, 2010.

XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8418-8425, 2012.

XU, J.; CHEN, L.; QU, H.; JIAO, Y.; XIE, J.; XING, G. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 . **Applied Surface Science**, v. 320, p. 674-680, 2014.

XU, L. L.; GUO, M. X.; LIU, S.; BIAN, S. W. Graphene/cotton composite fabrics as flexible electrode materials for electrochemical capacitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 32, p. 25244-25249, 2015.

ZHANG, H.; HINES, D.; AKINS, D. L. Synthesis of nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 6, p. 2670-2675, 2014.

ZHANG, G.; SHI, L.; ZHANG, Y.; WEI, D.; YAN, T.; WEI, Q.; DU, B. Aerobic granular sludge-derived activated carbon: mineral acid modification and superior dye adsorption capacity. **RSC Advances**, v. 5, n. 32, p. 25279-25286, 2015.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

ZUCCARO, L.; KRIEG, J.; DESIDERI, A.; KERN, K.; BALASUBRAMANIAN, K. Tuning the isoelectric point of graphene by electrochemical functionalization. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-13, 2015.