

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

RICARDO DA SILVA FURLAN

**REMOÇÃO/DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A POR MEIO DE ADSORÇÃO E
PROCESSO CWPO COM EMPREGO DE MATERIAL RECUPERADO DE E-
WASTE**

PATO BRANCO

2023

RICARDO DA SILVA FURLAN

**REMOÇÃO/DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A POR MEIO DE ADSORÇÃO E
PROCESSO CWPO COM EMPREGO DE MATERIAL RECUPERADO DE E-
WASTE**

**REMOVAL/DEGRADATION OF BISPHENOL A THROUGH ADSORPTION AND
CWPO PROCESS USING MATERIAL RECOVERED FROM E-WASTE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann
Coorientadora: Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha.

PATO BRANCO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO/DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A POR MEIO DE ADSORÇÃO E PROCESSO CWPO COM EMPREGO DE MATERIAL RECUPERADO DE E- WASTE

por

Ricardo da Silva Furlan

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 15 de Junho de 2023 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

(Rodrigo Brackmann)
Prof. Orientador

(Edilson da Silva Ferreira)
Membro titular

(Patrícia Teixeira Marques)
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.027209/2023-76 e documento 3501937

Dedico este trabalho à minha pessoa, por todo o esforço necessário para terminar o mesmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a aqueles que me apoiaram durante toda essa jornada.

À minha família por me ajudarem a me manter e apoiar.

À minha namorada Ana Turra, a melhor pessoa que já conheci nessa vida.

Aos meus Orientadores Rodrigo Brackmann e Raquel Dalla Costa, pela paciência e apoio, e a todos os incríveis professores que tive o prazer de conhecer na Universidade.

À Iago Montanhini Gil, que me ajudou em tudo que eu precisei nesses anos.

À Heduardo Casula da Silva, o melhor amigo que alguém pode ter.

E um agradecimento especial a Paulo Cícero da Silva, meu professor de Química do ensino médio, que me deu a força de vontade de concluir minha graduação.

Ao Laboratório de Química e a Central de Análises da UTFPR - Câmpus Pato Branco.

*“Now you've graduated
Mind is mutilated
Thrust into the world
Feeling segregated*

*Move in with your parents
Back into the dark
Landed where you started
Bachelor of Arts*

*The learning starts now...
Open up your textbooks and turn to the
Chapter concerning your Deth”*

Dethklok - Go Forth and Die

RESUMO

A contaminação de águas residuárias devido a descarte indevido de contaminantes emergentes se provou um desafio para a legislação e para o âmbito de tratamento ambiental. Os Contaminantes emergentes não regulados em água potável são pouco monitorados e em específico, o Bisfenol A (BPA), está amplamente difundido nesse meio, trazendo diversos problemas endócrinos a população exposta. Neste trabalho, avaliaram-se processos de degradação e de transferência de massa para a remoção do contaminante BPA, utilizando de MnO_2 oriundo de pilhas recicladas, visando não só a capacidade de descontaminação, mas também a facilidade de obtenção do mesmo. O MnO_2 foi caracterizado se utilizando de técnicas instrumentais como a Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de Raios X (DRX). Os ensaios de POAs CWPO e adsorção foram realizados com variação através do tempo, concentração e temperatura. Os resultados obtidos apresentaram uma boa área superficial para o adsorvente, sugerindo existência da adsorção em mono e multi-camadas. Os espectros analisados apresentaram um MnO_2 polimórfico, com possível interação com o contaminantes. Os ensaios de adsorção seguiram uma cinética de pseudo- segunda ordem para o adsorvente. O MnO_2 apresentou uma isoterma com modelo de Freundlich, com reação espontânea e caráter Endotérmico de $\Delta H = 54,149 \text{ kJ mol}^{-1}$. A comparação da caracterização do adsorvente antes e depois do processo de adsorção revelou que para o MnO_2 ocorreu uma quimissorção. O adsorvente não se demonstrou um bom catalisador no POA CWPO, porém se demonstrou um bom adsorvente no tratamento do contaminante.

Palavras-chave: MnO_2 , CWPO, Bisfenol A, Adsorção, Isoterma, Termodinâmica

ABSTRACT

The contamination of wastewater due to improper disposal of emerging contaminants has proven to be a challenge for legislation and environmental treatment. Unregulated emerging contaminants in drinking water are poorly monitored, and specifically, Bisphenol A (BPA) is widely spread in this environment, causing various endocrine problems for the exposed population. In this study, degradation and mass transfer processes for the removal of the BPA contaminant were evaluated using MnO₂ derived from recycled batteries, aiming not only for decontamination capacity but also for ease of obtainment. MnO₂ was characterized using instrumental techniques such as *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) and *X-ray Diffraction* (XRD). CWPO and adsorption tests were conducted with variations in time, concentration, and temperature. The results obtained showed a good surface area for the adsorbent, suggesting the existence of mono and multi-layer adsorption. The analyzed spectra exhibited polymorphic MnO₂ with possible interaction with the contaminants. The adsorption tests followed a pseudo-second-order kinetics for the adsorbent. MnO₂ exhibited a Freundlich isotherm with spontaneous reaction and endothermic character of $\Delta H = 54.149 \text{ kJ mol}^{-1}$. Comparison of the adsorbent's characterization before and after the adsorption process revealed chemisorption for MnO₂. The adsorbent did not prove to be a good catalyst in CWPO, but it demonstrated to be a good adsorbent for contaminant treatment.

Keywords: MnO₂, CWPO, Bisphenol A, Adsorption, Isotherm, Thermodynamics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 : Estrutura molecular do Bisfenol-A (BPA).....	18
Figura 2: Classificação de catalisadores usados para o processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO).....	27
Figura 3: Processo CWPO ou Fenton heterogêneo para oxidação de poluentes orgânicos	28
Figura 4: Esquema do catalisador à base de ferro insolúvel em água para o processo CWPO.	29
Figura 5: Representação poliédrica de oito óxidos de manganês: (a) β - MnO_2 , (b) R - MnO_2 , (c) α - MnO_2 , (d) δ - MnO_2 , (e) λ - MnO_2 , (f) $LiMn_2O_4$, (g) Mn_2O_3 , e (h) Mn_3O_4 , onde unidades poliédricas claras, escuras e pretas representam tetraédra Mn^{2+} , Octaédra Mn^{3+} e Mn^{4+} , e tetraédra Li^{1+} , respectivamente, e esferas pretas representam íons K^+	31
Figura 6: Etapas da cinética de adsorção	33
Figura 7: Esquema da distribuição de materiais constituintes de uma célula primária de Leclanché.....	41
Figura 8: Esquema de distribuição de materiais constituintes de uma célula alcalina/dióxido de manganês.....	43
Figura 9: Fluxograma das etapas constituintes deste projeto	44
Figura 10: Processo de abertura de pilhas, (a) pilhas utilizadas, (b) remoção do involucro metálico, (c) remoção do ânodo.....	45
Figura 11: Fluxograma do processo de obtenção do MnO_2 a partir de pilhas alcalinas exauridas.....	45
Figura 12: Processo de separação do MnO_2 , (a) antes e (b) depois da fusão com $NaOH$, (c) suspensão em água, (d) filtração à vácuo, (e) após redução com $Na_2S_2O_5$, (f) lavagem por centrifugação, (g) MnO_2 extraído pós centrifugação, (h) ressolubilização do composto sólido centrifugado, (i) etapa de secagem, (j) material pós secagem, (k) produto final	46
Figura 13: Aparato reacional de CWPO.....	50
Figura 14: Difratoograma de raios X do MnO_2 obtido.....	53
Figura 15: Padrões de difratometria de raios X do MnO_2	54
Figura 16: Espectro de infravermelho do MnO_2 obtido.....	55

Figura 17: Espectro UV-Vis de Varredura do Bisfenol A.....	56
Figura 18: Curva de calibração da solução de Bisfenol-A.	57
Figura 19: Perfil de concentração do BPA em função do tempo de tratamento CWPO.	58
Figura 20: Cinética de adsorção do Bisfenol-A para o MnO₂ obtido.....	59
Figura 21: Modelagem cinética do Bisfenol-A para o MnO₂ de pseudo-primeira ordem.	60
Figura 22: Modelagem cinética do Bisfenol-A para o MnO₂ de pseudo-segunda ordem.	61
Figura 23: Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do contaminante Bisfenol-A em MnO₂ obtido.....	62

LISTA DE TABELAS

Quadro 1: Propriedades físicas do Bisfenol A.....	19
Quadro 2: Diferentes sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	23
Quadro 3: Componentes químicos primários de pilhas domésticas.....	40
Quadro 4: Componentes em porcentagem da pilha zinco-carbono.	41
Quadro 5: Componentes em porcentagem da pilha alcalina.....	42
Tabela 6: Atribuições de grupos funcionais para o espectro de FTIR.....	55
Tabela 7: Parâmetros Cinéticos do processo de adsorção do Bisfenol-A em MnO₂ obtido.	61
Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do contaminante Bisfenol-A em MnO₂ obtido.....	63
Quadro 9: Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do contaminante Bisfenol A em MnO₂.....	64
Tabela 10: Dados de Froundes para diferentes meios.....	65

SUMÁRIO



	UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ	13
1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Geral	15
2.2	ESPECÍFICOS	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)	16
3.2	BISFENOL A	17
3.2.1	Propriedades físico-químicas do BPA.....	18
3.2.2	Métodos de Tratamento do BPA.....	19
3.2.3	Tratamento em escala laboratorial	19
3.2.4	Tratamento em larga escala	21
3.2.5	Processos de Oxidação Avançada (POAs)	22
3.2.6	Sistemas UV/H ₂ O ₂	23
3.2.7	Abstração de átomos de hidrogênio	23
3.2.8	Fotocatálise Heterogênea	24
3.2.9	Processos Fenton e Foto-Fenton	24
3.3	OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (CWPO)	26
3.3.1	Catalisadores para CWPO	28
3.3.2	Dióxido de Manganês.....	29
3.3.3	Polimorfismo do MnO ₂	30
3.4	Adsorção	32
3.4.1	Cinética de Adsorção	32
3.4.2	Modelos cinéticos	33
3.4.3	Isotermas de adsorção	35
3.4.4	Termodinâmica de adsorção	37
3.5	PILHAS	39
3.5.1	Pilhas Zinco-Carbono (Leclanché)	40
3.5.2	Pilhas Alcalinas	41
3.6	E-WASTE	43

4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	OBTENÇÃO DO MnO_2 A PARTIR DE PILHAS ALCALINAS EXAURIDAS	44
4.1.1	Tratamento da pasta eletrolítica	45
4.2	Caracterização do MnO_2 obtido das pilhas alcalinas exauridas	49
4.2.1	Difratometria de raios X (DRX)	49
4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
4.3	TESTES CWPO PARA DEGRADAÇÃO DE BPA EM MEIO AQUOSO	49
4.4	Testes de adsorção de BPA	51
4.4.1	Metodologia dos testes de adsorção e parâmetros termodinâmicos	51
4.4.2	Testes de ecotoxicidade	51
4.4.3	Testes ecotoxicológicos com Artemia salina	51
4.4.4	Testes ecotoxicológicos com Lemna minor	52
4.5	METODOLOGIA DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MnO_2 OBTIDO	53
5.1.1	Difratometria de raios x (DRX)	53
5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
5.2	ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA O BPA	56
5.2.1	Curva de calibração para quantificação do bisfenol A	57
5.3	TESTES CWPO DE DEGRADAÇÃO DE BPA	57
5.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	59
5.4.1	Modelagem cinética de adsorção	59
5.4.2	Isotermas de Adsorção	62
5.5	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	63
5.6	TESTES DE ECOTOXICIDADE	65
5.6.1	Artemia salina	65
5.6.2	Lemna minor	65
6	CONCLUSÃO	66
7	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o estudo de contaminantes e de seus efeitos no corpo humano e nos compartimentos ambientais (água, terra e atmosfera) têm aumentado devido à preocupação com o bem-estar humano e com o meio ambiente, principalmente de compostos classificados como contaminantes emergentes (CEs), que são substâncias amplamente difundidas em ambientes aquáticos e terrestres, e com capacidade de causar danos diversos à saúde humana, à fauna e à flora (SANTOS et al., 2013; ALVES et al., 2017).

Os CEs não são regulados em água potável, e por isso são ainda pouco monitorados nesses ambientes (NOGUEIRA, 2016). Entre esses contaminantes, o chamado Bisfenol A (BPA) é amplamente difundido em águas residuárias e tem propriedades xenobióticas, ou seja, possui a capacidade de interferir direta e indiretamente na cadeia hormonal e regulação de processos do corpo humano (Poli, 2000).

Em seres humanos, a exposição ao BPA ocorre pela dieta, inalação de poeira e por exposição dérmica (Vanderberg, 2012), ocorrendo proeminentemente pela ingestão de água.

O BPA é identificado no Brasil em matrizes aquáticas e não é eficientemente removido em tratamentos convencionais de águas residuárias, sendo limitados principalmente a processos de simulações com lodos ativados, que levam dias para ocorrer (MELCER E KLEČKA, 2011).

Dessa forma, a pesquisa sobre métodos alternativos de tratamento do BPA presente em águas se torna necessária. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são técnicas capazes de degradar compostos orgânicos com alta eficiência, apresentando alta capacidade de degradação total ou parcial de diversos poluentes (FIOREZE et al., 2014). O processo de Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogênio (do inglês, *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO) é um POA que funciona sem emissores de radiação, sendo mais barato do que os demais, necessitando apenas de um catalisador que facilita a decomposição parcial do peróxido de hidrogênio (PIGNATELLO et al., 2006). No entanto, os catalisadores comumente utilizados em processos CWPO são à base de ferro e sintetizados a partir de reagentes químicos comerciais. Nesse sentido, visando reduzir custos de

produção, este trabalho investiga a síntese de um catalisador à base de manganês (MnO_2) a partir de pilhas alcalinas exauridas (*E-waste*) e seu emprego como catalisador de processo CWPO e também como adsorvente do BPA.

O MnO_2 é um composto natural oriundo do mineral pirolusita, e utilizado como catalisador ativo em reações de oxidação ou redução, porém seu uso se dá principalmente na fabricação de pilhas primárias do tipo Zinco-Carbono (Leclanché) e pilhas alcalinas (DUTRA e ALMEIDA, 2006).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter MnO_2 a partir de pilhas alcalinas exauridas com capacidade para adsorver e degradar, por meio de processo CWPO, o Bisfenol A presente no meio aquoso.

2.2 ESPECÍFICOS

- Obter MnO_2 a partir de procedimento pirometalúrgico da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas exauridas.
- Caracterizar estruturalmente o MnO_2 obtido.
- Avaliar a atividade do MnO_2 como catalisador no processo CWPO para a degradação de Bisfenol A em meio aquoso.
- Investigar a capacidade de adsorção do BPA pelo MnO_2 obtido
- Investigar a toxicidade do efluente contendo BPA antes e após o tratamento proposto, bem como verificar a possível toxicidade associada ao próprio MnO_2 utilizado nos tratamentos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)

Os CEs são compostos que têm capacidade de causar problemas adversos ao meio ambiente (solo, ar e água) e comprometem o bem-estar da fauna e flora, mesmo em quantidades baixas. Estes compostos podem ser candidatos a uma futura regulamentação, que depende de resultados de estudos de ecotoxicidade, efeitos adversos à saúde humana, potencial de bioacumulação, destino e transporte, e da concentração difundida no ambiente (SANTOS et al., 2013; ALVES et al., 2017).

O estudo de CEs e seus efeitos no corpo humano tem aumentado devido à preocupação com o bem-estar humano, investigando-se, por exemplo, descontaminação de CEs de águas residuais. Estes contaminantes são amplamente difundidos em ambientes aquáticos e terrestres, incluindo compostos naturais e antropogênicos, farmacêuticos e de cuidado pessoal (PFCPs), compostos metabólitos e produtos de transformação de PFCPs, drogas ilícitas, de engenharias de nanomateriais e de genes resistentes a antibióticos. Os CEs não são regulados em legislação para água potável, e por isso são pouco monitorados nesses ambientes (NOGUEIRA, 2016).

O conhecimento dos riscos associados à exposição a contaminantes permite prever sérios danos às futuras gerações. Esses efeitos tóxicos podem ser atribuídos à exposição crônica a certos compostos contaminantes em baixas concentrações, podendo vir de matrizes aquáticas, em ordem de nanograma a picograma por litro (PETRIE et al., 2015), tornando a análise de riscos mais complexa, considerando-se a preservação da vida humana, da fauna e flora.

Nessa categoria de contaminantes, pode-se citar também os xenobióticos (substâncias químicas de origem exógena, ou seja, criadas por plantas, produtos sintéticos, poluentes ambientais, etc.), que podem interferir na produção, liberação, transporte, metabolismo, ligação e/ou eliminação de hormônios naturais e regulação de processos de desenvolvimento natural (POLI, 2000).

Algumas substâncias xenobióticas podem mimetizar estrogênios, anti-androgênios e moléculas atuantes em componentes do sistema endócrino como a tireoide, hipotálamo e hipófise (SONNENSCHHEIN, 1998).

Uma substância pode ser caracterizada como estrogênica a partir de duas propriedades: afinidade pelo receptor de estrogênios (RE) e demonstração de efeitos tróficos no sistema reprodutivo feminino. Essas substâncias químicas agem por meio de mecanismos diferentes e dependem do período e da extensão de exposição. Os xenoestrogênios podem então modificar a estrutura do DNA e a expressão gênica, alterar a síntese secreção, transmissão/transporte/eliminação de hormônios e também interferir com etapas de ligação de receptores ou eventos pós- receptores (POLI, 2000). Um destes CEs que possui características xenoestrogênicas é o Bisfenol A.

3.2 BISFENOL A

O Bisfenol A, nome comumente usado para o 2,2-(4,4-dihidroxi-difenil)- propano, ou BPA, é uma substância fenólica sintética que possui propriedades xenobióticas. O BPA é um composto que foi primeiramente sintetizado como estrogênio sintético na década de 1890, e foi utilizado como substituto da estrona como estimulante no sistema reprodutivo de ratos na década de 1930 por apresentar uma eficiência semelhante (DODDS, 1936).

Desde então, o Bisfenol A passou a ser utilizado em diversas áreas de produtos de consumo, como plásticos (em que é monômero do policarbonato), e policloreto de vinila (PVC), embalagens de alimentos, resinas epóxi, selantes dentais, e papéis térmicos (ROCHESTER, 2013). Configura como um dos produtos químicos mais utilizados no mundo, com mais de 1 bilhão de toneladas produzidas ao ano, com aumento de até 5% ao ano (CORRALES et al., 2015)

O BPA é conhecido por ser um disruptor endócrino, e como um xenoestrogênio, foi descoberto que se liga a receptores de estrogênio e possui efeitos estrogênicos em estudos de laboratório. O BPA pode também se ligar diretamente a receptores androgênicos e é possivelmente anti-androgênico, bloqueando a ação androgênica endógena (WETHERILL et al., 2007; SOHONI et al., 1998).

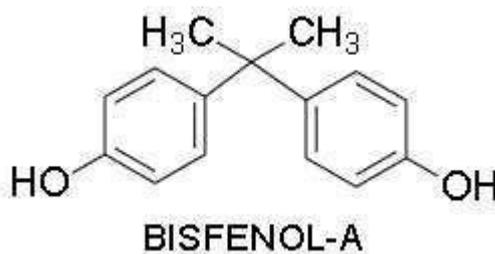
Em seres humanos, a exposição ao BPA pode ocorrer pela dieta, inalação de poeira doméstica e até mesmo pela exposição dérmica (VANDERBERG, 2012). Diversos estudos mostram que a grande maioria da população mundial apresenta níveis detectáveis de BPA no organismo. Estima-se que cerca de 92,6% da

população dos Estados Unidos, 90,7% da população canadense e 100% das crianças alemãs apresentam contaminação pelo BPA (CALAFAT et al., 2008; VANDENBERG, 2017; BECKER et al., 2009).

3.2.1 Propriedades físico-químicas do BPA

O Bisfenol A (BPA) (2,2-(4,4-dihidroxi-difenil)-propano) (Figura 1) é um composto químico com peso molecular de 228,29 g cm⁻³. Trata-se de um composto sólido e cristalino com ponto de fusão de 156 °C e ponto de ebulição de 220 °C (à pressão de 0,5 kPa).

Figura 1: Estrutura molecular do Bisfenol-A (BPA).



Fonte: Adaptado de Staples et al., 1998.

Seu coeficiente de água-octano expresso em escala logarítmica é de 3,32 (log Kow = 3,32), o que demonstra sua elevada solubilidade em gorduras e baixa solubilidade em água (cerca de 300 mg L⁻¹ a 25 °C). O baixo valor de Kow indica que o BPA é uma substância bastante hidrofóbica e tem baixo potencial para bioacumulação (Thomas e Visakh, 2011). Sua solubilidade entretanto, tende a aumentar quando dissolvido em solventes orgânicos polares, ou soluções aquosas em condições alcalinas. Este fenômeno se dá por suas constantes de dissociação (pKa) variarem entre 9,6 a 10,2 (Tsai, 2006).

O BPA pertence a um grupo de fenóis com um grupo hidroxila ligado a um anel aromático (MICHAŁOWICZ, 2014). A presença do grupo hidroxila determina uma elevada reatividade. Similarmente a outros fenóis, o BPA pode ser convertido em éteres, ésteres e sais, e pode sofrer substituição eletrofílica em processos de nitração, sulfonação ou alcalinação (VANDENBERG et al., 2007; FLINT et al., 2012). Como um hidrocarboneto, a molécula de BPA se liga com outras moléculas para

formar polímeros em processos industriais (Erler e Novak, 2010). O quadro 1 resume algumas das características físicas do BPA.

Quadro 1: Propriedades físico-químicas do Bisfenol A.

Propriedades físicas do Bisfenol A	
Massa molar (g mol ⁻¹)	228,29
Ponto de Fusão (°C)	155
Ponto de Ebulição (a 101,3 kPa (com decomposição)) (°C)	360
Densidade Relativa (g cm ⁻³ a 25 °C)	1,2
Pressão de Vapor (kPa a 25 °C)	5,3.10 ⁻⁰⁹
Solubilidade em Água (mg L ⁻¹ a 25 °C)	300
Coefficiente de água-octano (log Kow)	3,4

Fonte: Adaptado de MELCER E KLEČKA, 2011.

3.2.2 Métodos de Tratamento do BPA

Diversos processos de tratamento do Bisfenol A vêm sendo investigados há décadas, incluindo processos em escala laboratorial, e processos em larga escala em estações de tratamento de esgoto (ETE's).

3.2.3 Tratamento em escala laboratorial

Estudos em escala laboratorial são úteis pela capacidade de se avaliar diferentes condições de operação em processos secundários (biológicos) de tratamento de águas residuárias em um ambiente controlado. Os estudos aqui apresentados se limitam a processos de simulações com lodo, pois processos anaeróbicos são pouco estudados (MELCER E KLEČKA, 2011).

Utilizando um processo modificado de Lodos ativados semicontínuo (LASC) (teste em batelada, 24 horas em ciclos de entrada e saída), Turner e Watkinson (1986) estudaram a degradação do BPA por meio de microrganismos obtidos de uma estação de tratamento de efluentes (ETE's). Após 24 e 30 dias, a remoção de BPA foi de 87 a 95%, sendo medida pelas mudanças de concentração de carbono

orgânico dissolvido. Baseando-se nestes resultados, os autores classificaram o BPA como fundamentalmente biodegradável.

A biodegradação do BPA foi investigada em diversos outros estudos criados para simular sistemas de tratamentos de esgoto. Matsui et al. (1988) estudaram a biodegradação do BPA utilizando lodo de uma planta industrial de tratamento de água, monitorando mudanças na concentração da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). A eficiência de remoção, baseada na DBO, foi de 72%. Furun et al. (1990) obtiveram uma eficiência de remoção de 99,7% após duas semanas de incubação de microrganismos oriundos de uma planta petroquímica, reportando biodegradação intensa.

Chen et al. (2008) realizaram comparações de tratamento do BPA em LASC e em sistemas de biorreator de membrana (BRM), com concentrações de BPA variando de 0,5 a 20 mg L⁻¹, concentrações estas bastante altas em relação às observadas em ETE's. Estes experimentos também demonstraram a biodegradabilidade do BPA, apesar das altas concentrações. Nessas operações, o tempo de residência dos sólidos (TRS's) para ambos os sistemas (LASC e BRM) foram de 40 e 340 dias, respectivamente, tempo muito superior ao necessário para conseguir a degradação do BPA, e por consequência, os autores não constataram diferença de performance entre os sistemas avaliados.

Lee et al. (2008) compararam a eficiência de várias tecnologias de tratamento, incluindo BRM, nanofiltração e osmose reversa para a remoção de BPA e outros componentes. O sistema BRM apresentou alta eficiência de remoção quando operado em modo de remoção de bionutrientes (RBN) com TRS de 20 dias. Foi registrada uma redução na concentração de BPA de 90 para 6 ng L⁻¹. Nenhum progresso na remoção de BPA foi observado quando o efluente do BRM foi tratado por nanofiltração ou osmose reversa.

Estes e diversos outros estudos mostram que o BPA é biodegradável em sistemas com lodos ativados operados com um valor elevado de TRS. A biodegradação demonstrou ser o mecanismo dominante, apesar de perdas ocorrerem por adsorção na biomassa. Temperaturas mais baixas, como as registradas no inverno, reduzem a velocidade do metabolismo microbiano uma vez que maiores períodos de adaptação dos microrganismos podem ser (MELCER E KLEČKA, 2011).

3.2.4 Tratamento em larga escala

Plantas de descontaminação de águas residuárias utilizam diversos processos de tratamento de resíduos sólidos e líquidos, que utilizam diferentes mecanismos para a remoção de microconstituintes, sendo que a efetividade das várias operações unitárias dependem das propriedades físicas, químicas e biológicas dos contaminantes. O BPA, quando adsorvido por sólidos, é removido juntamente com estes em processos primários como triagem e clarificadores primários. Estudos empregando tratamentos primários de efluentes são escassos na literatura, porém em estudos de remoção de BPA em sistemas secundários, tem-se a utilização de um efluente tratado por processos de tratamentos primários. O tratamento secundário visa a remoção de materiais solúveis e coloidais por meio da utilização de oxidação biológica com base em diversos microrganismos. Durante os tratamentos secundários, uma parcela do BPA pode ser adsorvida em biosólidos ou incorporada na biomassa durante seu crescimento (MELCER E KLEČKA, 2011).

Perdas por volatilização ou esgotamento em tanques aerados são mínimos para o BPA devido ao seu baixo valor da constante de Henry. Em plantas contendo tratamento terciário, o BPA pode ser removido por processos como oxidação ou filtração.

Stasinaskis et al. (2008) conduziram um estudo com capacidade de se analisar o balanço de massa dos mecanismos responsáveis pela remoção do BPA em tratamento de efluentes. Este trabalho também permite a comparação entre a performance de sistemas em laboratório e em escala de plantas de tratamento (Hansveitand e Aalderink, 2001). Se baseando em análises de afluentes, efluentes e biosólidos de amostras de seis ETE's na Grécia, pesquisadores mostraram que $72 \pm 10\%$ do afluente BPA foi transformado ou removido, $15 \pm 4\%$ foi adsorvido pela biomassa, e apenas $13 \pm 7\%$ foi observado no efluente final. Estes resultados se basearam em três eventos de amostragem em seis diferentes sistemas de lodos, sendo que todos empregavam de nitrificação ou Remoção de Bionutrientes (RBN) e operavam com um tempo de residência dos sólidos (TRS) variando entre 8 e 25 dias, com concentrações de BiPA variando de menos de $0,14$ a $2,14 \mu\text{g L}^{-1}$ (média $0,68 \mu\text{g L}^{-1}$) nos afluentes e de menos de $0,14$ a $1,10 \mu\text{g L}^{-1}$ (média $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$) nos efluentes. Aproximadamente 87% de remoção em média foi observada nessas plantas.

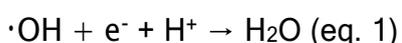
Em um estudo realizado por Weltin et al. (2002), foram examinadas as performances de 12 ETE's na Alemanha. A eficiência de tratamento do BPA variou de 61 a 98% (média de 75%). Os autores reportaram não haver uma relação entre a concentração de efluente e o tipo de processo de tratamento ou a capacidade do sistema. A concentração de BPA como afluente, que variou de 0,15 a 7,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ (média de 2,26 $\mu\text{g L}^{-1}$), foi reduzida para 0,03 a 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (média 0,49 $\mu\text{g L}^{-1}$) nos efluentes.

3.2.5 Processos de Oxidação Avançada (POAs)

A utilização de POAs é favorável em aplicações de reuso que necessitam de uma água tratada de alta qualidade, como recarga de águas subterrâneas e reuso de água potável indireto. Sólidos totais dissolvidos (STD), que podem aparecer em POAs, devem ser removidos antes do reuso. Métodos de degradação de BPA em água que utilizam POAs compreendem a Fotocatálise-direta (com radiação UV) e indireta (com UV/Ozônio, UV/Peroxido de Hidrogênio (H_2O_2), UV/Reagente de Fenton, ou UV/Fenton/Oxalato), Fotocatálise com dióxido de titânio ou outros semicondutores, e outros sistemas que utilizam ozônio, processos eletroquímicos ou cavitação ultrassônica (GÜLTEKIN E INCE, 2007).

Os POAs são baseados na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) que possui alta capacidade oxidante e tem a capacidade de promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira acelerada (HIRVONEN et al., 1996; NOGUEIRA & JARDIM, 1998; SILVA, 2007; VINODGOPAL et al., 1998).

O radical hidroxila reage rapidamente e de maneira indiscriminada com diversos compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à ligação dupla ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010). Tem-se, como resultado dessas reações a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO_2 e H_2O (eq. 1) (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).



O Quadro 2 apresenta diferentes POAs, que podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos a depender do estado físico dos reagentes e catalisadores. Dentre esses processos, os mais comumente utilizados são os sistemas UV/H₂O₂, fotocatalise heterogênea e processos Fenton e Foto-Fenton.

Quadro 2: Diferentes sistemas de Processos Oxidativos Avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	Fotocatalise heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
Sem irradiação	O ₃ /HO· O ₃ /H ₂ O ₂ Reativo de Fenton	O ₃ /catalisador

Fonte: Adaptado de FIOREZE et al, 2014.

3.2.6 Sistemas UV/H₂O₂

O emprego de um sistema que envolve o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radiação ultravioleta (UV) permite a obtenção do radical hidroxila de maneira eficiente (eq. 2) por meio da cisão homolítica da molécula de peróxido, o que ocorre quando se tem a quebra de uma ligação sigma de elevada energia (MORAIS, 2005).



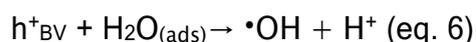
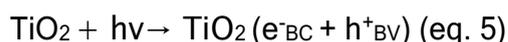
3.2.7 Abstração de átomos de hidrogênio

Radicais orgânicos (R) podem ser formados a partir da oxidação de compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, mediada pelo radical hidroxila (eq. 3) (Nogueira et al., 2007). Posteriormente, os radicais peróxido são formados pela adição de oxigênio molecular (eq. 4), sendo estes intermediários que iniciam as reações térmicas em cadeia que levam à degradação dos compostos orgânicos a CO₂, água e sais orgânicos. Reações por abstração de hidrogênio ocorrem geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (BRITO & SILVA, 2012).



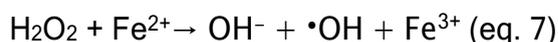
3.2.8 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea se baseia num processo em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (FREIRE et al., 2000^a; ZIOLLI & JARDIM, 1998). Com o elétron promovido para a BC e a lacuna (h^+) gerada na BV, são criados sítios redutores e oxidantes, que são então capazes de catalisar reações químicas (eq. 5) (SILVA, 2007; FREIRE et al., 2000^a; ZIOLLI & JARDIM, 1998). Os potenciais adquiridos geram radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (eq. 6) (ZIOLLI & JARDIM, 1998), os quais subsequentemente oxidam o contaminante orgânico.



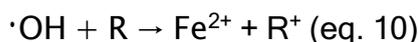
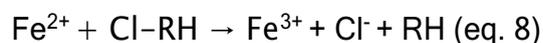
3.2.9 Processos Fenton e Foto-Fenton

Os processos Fenton consistem na reação redox de decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} (eq. 7), resultando na geração de um radical hidroxila para cada molécula de peróxido de hidrogênio presente no meio (BRITO & SILVA, 2012; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).



Os íons ferrosos (Fe^{2+}) agem como catalisadores, decompondo o peróxido de hidrogênio em meio ácido, gerando radicais hidroxila (SOUZA et al., 2010). O processo de oxidação Fenton pode ocorrer de maneira direta, com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} podendo reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica (eq. 9), e indireta,

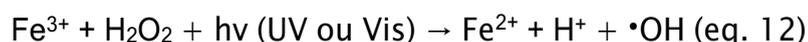
formando o radical hidroxila (eq. 10) (BRITO & SILVA, 2012; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).



O H_2O_2 podem também atuar como sequestrador do radical hidroxila, formando assim o radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), prejudicando o processo de degradação, por possuir potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) menor do que o radical hidroxila (eq. 11) (NOGUEIRA et al., 2007).

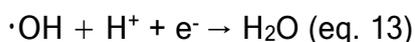


Na década de 1980, foi descoberto que a irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe^{3+} anteriormente formados, com a geração de mais de um mol do radical hidroxila (eq. 12) (BRITO & SILVA, 2012). Conhecida como Foto-Fenton, essa reação é menos favorecida que a reação de Fenton, tendo uma constante de velocidade $k = 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a reação de Fenton possui $k = 76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,0$) (BRITO & SILVA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007). Embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, na prática, há a predominância de íons férricos, o que determina que o pH seja mantido abaixo de 4,0 para se evitar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos (BRITO & SILVA, 2012).



Os processos Fenton e Foto-Fenton são catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que tais íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio possui um papel importante nas reações envolvidas, afetando a velocidade de degradação do composto orgânico (NOGUEIRA et al., 2007). Uma faixa pequena de

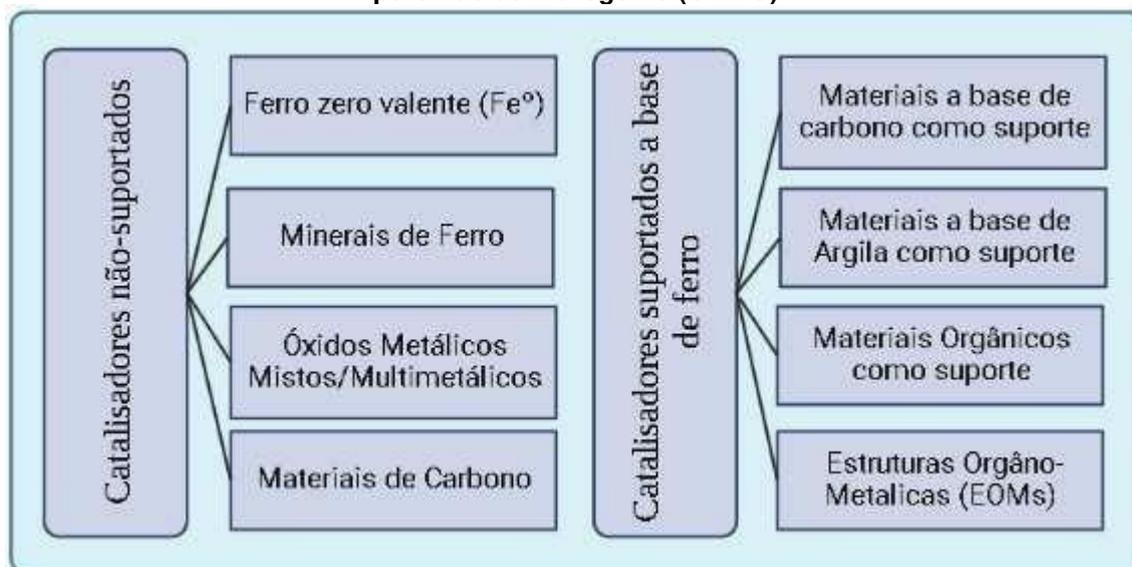
pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona a máxima eficiência de degradação (NOGUEIRA & GUIMARÃES, 2000). Esta faixa pequena de pH decorre pela precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3,0, o que diminui drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio e, então, sua produção de $\cdot\text{OH}$ (NOGUEIRA et al., 2007). Também abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação é afetada, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (eq. 13), apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis (SPINKS & WOODS, 1990).



3.3 OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (CWPO)

CWPO (do inglês *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) é uma tecnologia alternativa de oxidação avançada, considerada uma tecnologia de baixo custo, pois pode ser utilizada sem emissores de radiação (levando a um consumo baixo de energia elétrica), e em condições normais de temperatura e pressão (PIGNATELLO et al., 2006). Os compostos orgânicos que estiverem presentes na água são degradados pelos radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) gerados pela decomposição parcial do H_2O_2 promovida por um catalisador. Para o processo de CWPO, são comumente utilizados materiais à base de ferro. Normalmente os catalisadores são classificados como suportados ou não suportados (Figura 2). Muitos estudos focam no desenvolvimento de novos catalisadores para que se aumente a estabilidade e eficiência dos mesmos para fim de remoção de compostos orgânicos. Alguns dos materiais mais usados como catalisadores em processos CWPO são sintetizados utilizando-se Cu^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} (MENA et al., 2018).

Figura 2: Classificação de catalisadores usados para o processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO).



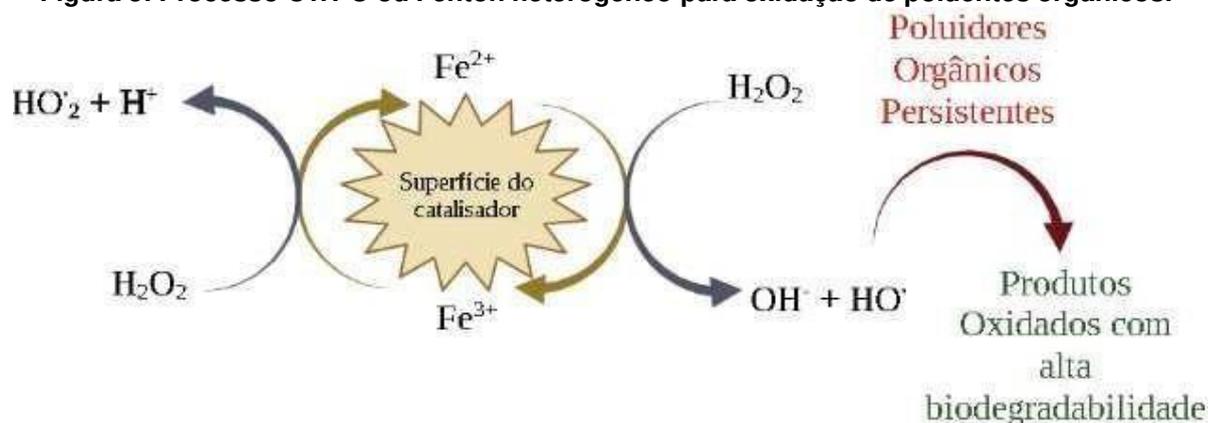
Fonte: Adaptado de MARQUEZ et al., 2018.

Em comparação com o mais estudado processo Fenton, o CWPO é especialmente atrativo devido à significativa redução (como do íon de valência zero) ou não produção de nenhum tipo de lodo, além de ser utilizável em uma ampla faixa de valores de pH (WANG et al., 2016). Apesar de eficiente, o processo Fenton apresenta algumas desvantagens (DIYA'UDDEEN et al., 2012):

- Este processo, tende a ser eficiente somente em pH ácido (entre 2 e 4), e ineficiente em pH's mais altos, devido à precipitação de oxihidróxido férrico na solução, necessitando de altas quantias de ácidos e bases para o ajuste de pH até que se mantenha em condição necessária e para a neutralização final. Assim também, a salinidade da água final aumenta.
- Sais de ferro solúveis em água utilizados no processo permanecem em solução após o tratamento e sua recuperação e reuso é dificultosa.
- A completa mineralização de compostos orgânicos necessita de uma grande quantia em excesso dos sais de ferro e do peróxido de hidrogênio, o que faz com que o processo não seja custo-efetivo.

A Figura 3 demonstra o processo de degradação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) ou processo Fenton heterogêneo atuando na oxidação de poluentes orgânicos.

Figura 3: Processo CWPO ou Fenton heterogêneo para oxidação de poluentes orgânicos.



Fonte: Adaptado de Tehrani e Balchi, 2018.

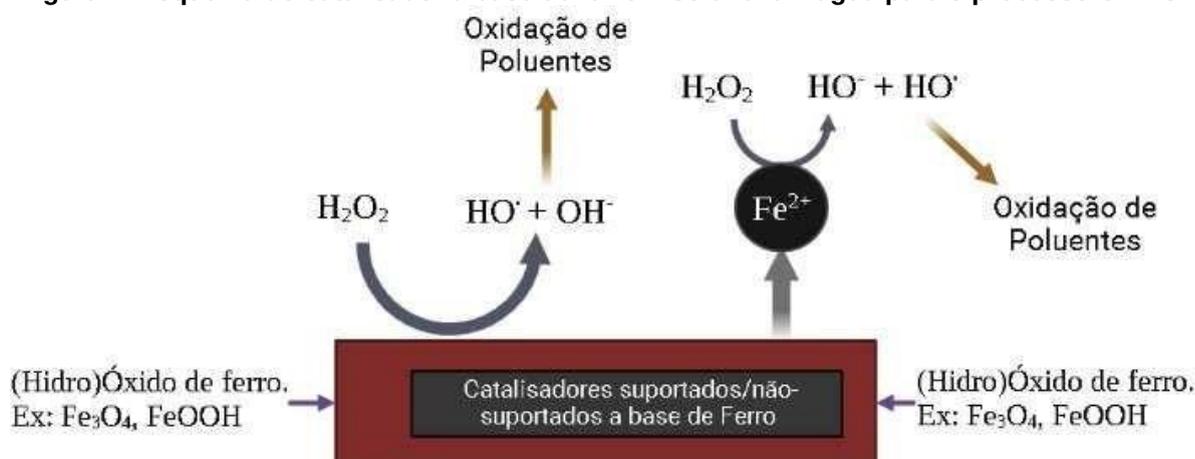
O processo de CWPO já é atualmente bastante utilizado para o tratamento de compostos não-biodegradáveis encontrados em várias plantas industriais de tratamento de águas residuárias, entregando resultados promissores. Nesses processos, vários catalisadores sólidos foram sintetizados para substituir os sais de ferro solúveis no processo Fenton homogêneo convencional (CATRINESCU et al., 2012; GARRIDO-RAMIREZ et al., 2010).

3.3.1 Catalisadores para CWPO

A principal razão para se utilizar um catalisador no processo CWPO é a aceleração da taxa de geração do radical hidroxila (HO^\bullet), aumentando a taxa de degradação do poluente tratado. Atualmente, pesquisas são focadas no desenvolvimento de novos catalisadores com alta estabilidade e atividade. Sendo assim, uma alta quantidade de catalisadores com diferentes estruturas (suportados, não-suportados, multimetálicos, etc.) tem sido sintetizados e testados (HE et al., 2016; HERNEY-RAMIREZ et al., 2010; NIDHEESH, 2015).

A reação de oxidação de poluentes orgânicos na presença de catalisadores à base de ferro insolúveis em água é demonstrada na Figura 4.

Figura 4: Esquema do catalisador à base de ferro insolúvel em água para o processo CWPO.



Fonte: Adaptado de Tehrani e Balchi, 2018.

Os íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ podem lixiviar para a solução em condição ácida, contribuindo para a oxidação via processo Fenton homogêneo. Essa reação adversa é desfavorável para o processo CWPO heterogêneo, reduzindo a atividade do catalisador. A maioria dos catalisadores sintetizados para processo Fenton e CWPO são baseados em sais de ferro. Porém, outros cátions metálicos de transição como o Cu^{2+} , Mn^{2+} , e Co^{2+} podem ser utilizados para esse propósito (GOKULAKRISHNAN et al., 2009). Os óxidos de metais de transição Cu, Ni, Co, e Mn possuem algumas vantagens sobre outros metais devido a sua alta disponibilidade e baixo custo. Quanto aos seus óxidos, Cu e Mn tem melhor potencial para processos de oxidação catalítica. As propriedades catalíticas do Mn são atribuídas a sua habilidade de formar óxidos com diferentes estados de oxidação, sendo $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ou $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, e sua capacidade de armazenar oxigênio em sua rede cristalina (MOSSINO, 2004).

3.3.2 Dióxido de Manganês

O dióxido de manganês (MnO_2) ocorre na natureza como o mineral pirolusita, contendo cerca de 62-63% de manganês, e apresentando brilho metálico, com densidade relativa entre 4,7 - 4,9, e dureza de 2,5.

É utilizado como catalisador ativo em reações de oxidação ou redução, podendo ser utilizado como catalisador para oxidação de metano e monóxido de carbono (HAEMI, GHOLAMI, MOGHADDAMB, 2008).

O uso mais difundido do dióxido de manganês, porém, é na fabricação de pilhas primárias do tipo Zinco-Carbono (Leclanché) e pilhas alcalinas (DUTRA e ALMEIDA, 2006).

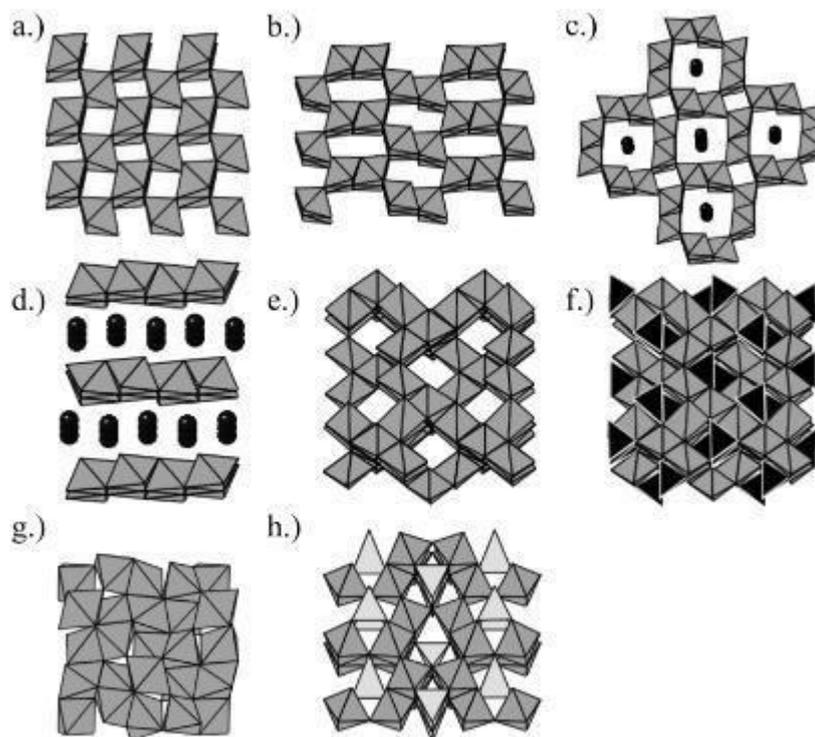
3.3.3 Polimorfismo do MnO_2

Os estudos no âmbito do dióxido de manganês e seus usos como catalisador, agente oxidante e absorvedor de gases têm sido amplos, assim como seus estudos no campo de síntese e caracterização. Devido às suas várias fases polimórficas (com α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , e δ - MnO_2 sendo as mais proeminentes) e vários estados de valência do Mn, o MnO_2 se torna um composto com alta funcionalidade em catalises, dessalinização de água, adsorção molecular, e no campo de armazenamento de energia (Boppana, 2011). A maior diferença entre os vários polimorfismos são seus arranjos das unidades octaédricas de $[MnO_6]$, que se conectam através de suas arestas e vértices, resultando em vários túneis e arranjos de camadas (Robinson, 2013). A funcionalidade do MnO_2 envolve sua capacidade para migração local, reconstrução e mudanças de valência do Mn, conectados com as mudanças no poliedro do oxigênio.

Devido aos estados multivalentes do Mn e seu grande número de estruturas cristalinas, o MnO_2 contém múltiplas fases polimórficas como impurezas (Peng, 2021). Diferentes possíveis fases polimórficas de certos materiais podem apresentar atividades catalíticas variáveis, os minerais de óxidos de manganês são exemplos desses materiais, podendo apresentar até 30 estruturas cristalinas diferentes em forma de estados diferentes de oxidação. Algumas das fases polimórficas de óxidos de manganês são testadas em suas atividades em oxidações aquosas, mas poucas delas comparativamente. Estudos indicam que certas nano partículas de α - MnO_2 , β - MnO_2 e Mn_2O_3 tem capacidade de catalisar reações de oxidação em meio aquoso quando em sistemas foto oxidantes. (ROBINSON, 2013).

Algumas dessas fases polimórficas de óxidos de manganês estão apresentadas na Figura 5:

Figura 5: Representação poliédrica de oito óxidos de manganês: (a) β - MnO_2 , (b) R- MnO_2 , (c) α - MnO_2 , (d) δ - MnO_2 , (e) λ - MnO_2 , (f) LiMn_2O_4 , (g) Mn_2O_3 , e (h) Mn_3O_4 , onde unidades poliédricas claras, escuras e pretas representam tetraédrica Mn^{2+} , Octaédra Mn^{3+} e Mn^{4+} , e tetraédrica Li^{1+} , respectivamente, e esferas pretas representam íons K^+ .



Fonte: (ROBINSON, 2013).

As diferentes formas estruturais do MnO_2 podem ser identificadas através de certas técnicas, dentre elas difratometria de raios X (DRX), espectrometria Raman, e medidas galvanostáticas, suas propriedades eletroquímicas e mecanismos de reação do MnO_2 são amplamente identificados através de Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR), e microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (PENG et al., 2021). Algumas dessas técnicas foram aqui utilizadas para identificação das fases do catalisador.

3.4 Adsorção

A adsorção é um processo físico de transferência de massa, que se utiliza da capacidade de determinados sólidos, denominados adsorventes, em concentrar, em sua superfície certas substâncias presentes em fluidos, possibilitando, dessa forma, a separação desses compostos do meio (NASCIMENTO et al., 2020). Normalmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas, e a espécie que se acumula na superfície do adsorvente normalmente é chamada de adsorvato ou adsorbato (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada como quimissorção e fisissorção, ou adsorção química e adsorção física, respectivamente. A adsorção física se baseia na ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolvendo uma interação mais fraca, que pode ser relacionada às forças de van der Waals. A adsorção química, no entanto, demonstra ligações químicas mais fortes possibilitando a formação de novas ligações por meio de troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020).

Diversos fatores podem influenciar o processo de adsorção, dentre esses a área superficial do adsorvente, a temperatura do sistema, pH do meio, e propriedades do adsorvente, adsorvato e do solvente do sistema (NASCIMENTO et al., 2020; RUTHVEN, 1984).

3.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética é um tipo de análise que identifica o tempo de um processo, demonstrando a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida ao decorrer do tempo, e envolve a transferência de massa de um ou mais compostos contidos do meio líquido para o exterior ou interior da partícula adsorvente, onde devem migrar através de seus macroporos até o interior da partícula (VIDAL et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2020).

Segundo Inglezakis et al., (2019), a cinética de adsorção é conduzida por diferentes processos, apresentados a seguir:

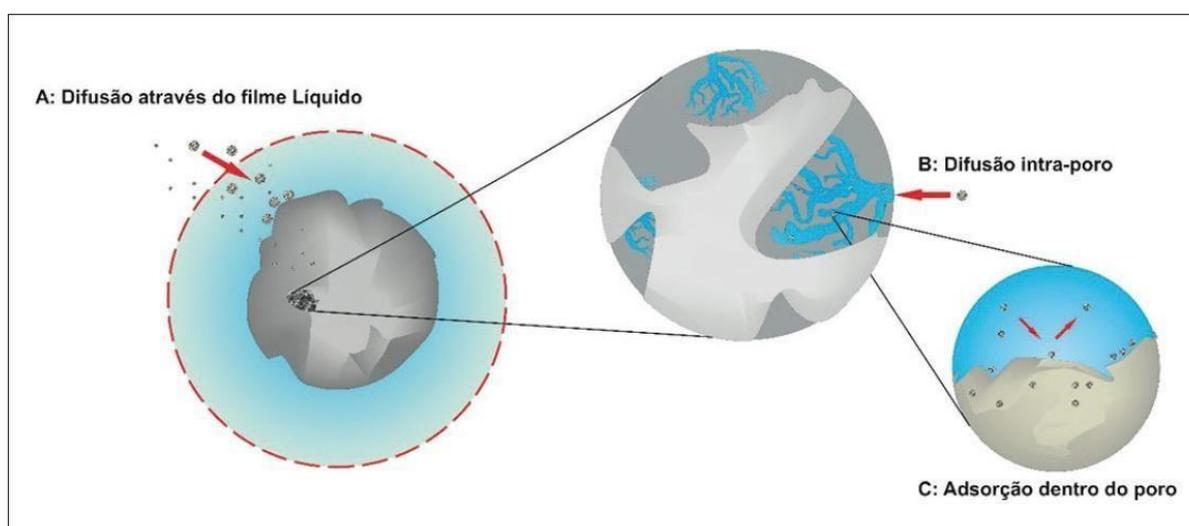
- Transferência de massa: determinada pela transferência de moléculas

do meio líquido ou gasoso para a superfície mais externa do adsorvente, por meio de uma camada de fluido envolvendo a partícula.

- Difusão interna: determinada pela difusão de moléculas do fluido para o interior dos poros da partícula.
- Difusão superficial: determinada pela difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas podem ser observadas na figura 6.

Figura 6: Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: (NASCIMENTO et al., 2020)

3.4.2 Modelos cinéticos

O comportamento cinético da interação entre o adsorvente e o adsorvato apresenta importantes parâmetros para se entender o que de fato define a interação mínima e máxima da adsorção, que pode ser apresentado através de diferentes modelos cinéticos que descrevem os dados experimentais obtidos, entre eles os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são alguns dos mais utilizados (RUTHVEN, 1984, VIDAL et al., 2014).

3.4.2.1 Modelo de Pseudo-Primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem é um modelo que conceitua a velocidade de ocupação dos sítios ativos proporcionalmente à quantia de sítios

ativos disponíveis no adsorvente, ou seja, a adsorção ocorre em relação à ocupação de um sítio ativo do adsorvente em determinado tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato, normalmente sendo um processo lento (WANG, 2020).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898), descrito pela equação diferencial (eq. 13):

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t) \quad (\text{eq. 13})$$

k é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, q_e e q_t simbolizam a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio e em tempo t , respectivamente.

Integrando a equação (eq. 13) com a condição de contorno $q_0 = 0$ em $t = 0$, obtém-se:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k t \quad (\text{eq. 14})$$

Onde o valor de k pode ser determinado por meio da construção de um gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t .

3.4.2.2 Modelo de Pseudo-Segunda ordem

A pseudo-segunda ordem configura a ocupação do adsorvente proporcionalmente ao quadrado de sítios ativos livres, caracterizando o processo por sua natureza química, podendo abranger forçar de valência ou troca de elétrons entre ambos, o adsorvente e adsorvato, podendo manter o comportamento cinético em todo o tempo do experimento (HO et al., 1996; WANG, 2020).

A equação (eq. 15), apresentada por HO et al.(1996), define o modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (\text{eq. 15})$$

Onde k é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Pela integração da equação (eq. 15) com as condições de contorno $t = 0, q_t = 0$ e $t = t, q_t = q_t$, obtemos a equação (eq. 16):

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + k \cdot t \quad (\text{eq. 16})$$

A equação (16) pode então ser linearizada, dando origem à equação (eq. 17):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{eq. 17})$$

A constante cinética de pseudo-segunda ordem pode ser determinada através da inclinação da curva do gráfico (t/q_t) versus t (ALBORNOZ-MARÍN, 2015).

3.4.3 Isotermas de adsorção

Pode-se determinar uma isoterma de adsorção pela sua relação entre a quantidade de soluto adsorvido em determinada concentração inicial das soluções conhecidas e temperatura do meio reacional. Em certo ponto, um equilíbrio será atingido, apresentando a concentração final do soluto e a capacidade de adsorção do adsorvente (por certa unidade de massa) (VIDAL et al., 2014, NASCIMENTO et al., 2020).

Diversos modelos podem ser utilizados para decifrar a interação do equilíbrio de adsorção no processo, dentre eles o modelo de Langmuir e Freundlich são aqui apresentados:

3.4.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir utiliza uma equação amplamente empregada para apresentar os processos de adsorção, que, por sua vez, parte dos seguintes pressupostos (WU et al., 2009, NASCIMENTO et al., 2020):

- Há um número definido de sítios de adsorção na superfície do adsorvente;

- Os sítios de adsorção têm energia equivalente, e quando as moléculas são adsorvidas, estas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em monocamada;
- Cada sítio pode comportar não mais do que uma molécula adsorvida.

A isoterma de Langmuir é representada pela equação (eq. 18):

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \text{ (eq. 18)}$$

Onde q corresponde à quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}) e C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

O ajuste linear da equação (eq. 18) permite construir um gráfico de $1/q$ versus $1/C_e$, resultando na equação (eq. 19):

$$\frac{1}{q} = \frac{q}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \text{ (eq. 19)}$$

O rearranjo da equação (eq. 19) mostra a equação mais usual do modelo de Langmuir (eq. 20):

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \text{ (eq. 20)}$$

3.4.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich propõe uma relação entre o material adsorvido e a concentração do material em solução, representando por unidade de área ou massa com pressão ou concentração. Pode ser aplicado para sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e sistemas de adsorção em multicamadas uma vez que

sua distribuição é apresentada de maneira exponencial (MOUSSOUT et al., 2018, NASCIMENTO et al., 2020).

A equação da isoterma de Freundlich é dada pela forma (eq. 21):

$$q = K_F C_e^{1/n} \text{ (eq. 21)}$$

Essa equação pode ser expressa de forma linearizada, tomando-se o logaritmo de ambos os lados, resultando na equação (eq. 22):

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \text{ (eq. 22)}$$

Em que q é a quantia de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); $1/n$ a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$).

No modelo de Freundlich, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10, tornando a interação entre o adsorvato e adsorvente mais forte conforme maior for o valor de n (menor valor de $1/n$). Para valores maiores de $1/n$, há uma forte indicação de afinidade entre a interação, podendo sugerir uma forte atração intermolecular entre o adsorvente e adsorvato. Quando $1/n$ for igual a 1, tem-se a indicação de que a adsorção é linear, demonstrando que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (HO et al., 1996, WU et al., 2009, NASCIMENTO et al., 2020).

3.4.4 Termodinâmica de adsorção

O estudo termodinâmico reporta a variação energética e suas transformações físicas e químicas, exemplificando o estado de movimento. A termodinâmica estuda tais variações, possuindo ampla aplicação em processos adsorventes (NASCIMENTO et al., 2020).

Um critério de espontaneidade pode ser atribuído ao fluxo de energia entre o

sistema e a vizinhança: quando a energia deixa o sistema, ele é denominado

espontâneo ($\Delta G < 0$), e quando a energia entra no sistema, é denominado não espontâneo ($\Delta G > 0$).

A energia livre de Gibbs (ΔG) é uma grandeza termodinâmica que define a diferença entre a entalpia (ΔH) e o produto da temperatura (T) do sistema e a variação de entropia (ΔS) da reação (COELHO et al., 2014, NASCIMENTO et al., 2020), calculada pelas equações (eq. 23) e (eq. 24):

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} + T \Delta S_{\text{ads}} \text{ (eq. 23)}$$

$$\Delta G = -R T \ln K \text{ (eq. 24)}$$

Onde K é a constante de equilíbrio termodinâmico (L g^{-1}); R a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e T a temperatura (K).

Pode-se utilizar a equação de Van't Hoff para se calcular a variação de entalpia e entropia por meio da construção de um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ (eq. 25):

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \text{ (eq. 25)}$$

Onde k é a constante de equilíbrio obtida através de determinadas temperaturas, por meio da isoterma de adsorção utilizada no ajuste experimental de dados de equilíbrio de adsorção (L g^{-1}).

A dependência dos parâmetros cinéticos em relação à temperatura de um processo de adsorção pode ser calculada utilizando-se a equação de Arrhenius (eq. 26), que pode ser linearizada (eq. 27):

$$k = A e^{-E_a/RT} \text{ (eq. 26)}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \text{ (eq. 27)}$$

Onde k é a constante de velocidade do processo de adsorção (L g^{-1}); A o fator pré-exponencial ou constante de Arrhenius; T a temperatura da solução (K); E_a a

energia de ativação da reação (kJ mol^{-1}); e R a constante dos gases ideais ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ou $0,0082 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (COELHO et al., 2014, NASCIMENTO et al., 2020).

A energia de ativação e a constante de Arrhenius podem ser obtidas por meio da plotagem de um gráfico de $\ln k$ *versus* $1/T$, a partir da equação (eq. 27).

3.5 PILHAS

Uma pilha é um dispositivo com capacidade de converter energia química em energia elétrica, podendo também ser chamado de um aparato eletroquímico. Pilhas contêm um ânodo (eletrodo negativo), um cátodo (eletrodo positivo), e a pasta eletrolítica, onde as reações químicas que geram a corrente elétrica ocorrem. As pilhas estão presentes no dia a dia moderno, sendo usadas em grandes quantidades em aparelhos eletrônicos (AFONSO et al., 2003).

Pilhas podem ser classificadas em primárias (ou não recarregáveis) e secundárias (ou recarregáveis). As baterias primárias, também chamadas de pilhas, têm reações de funcionamento que destroem um dos eletrodos, sendo esse normalmente o ânodo, fazendo com que a pilha não possa ser recarregada. Dentro dessa classificação, encontram-se as pilhas de zinco-carbono (Leclanché), e as pilhas alcalinas, além das pilhas zinco-cloreto e pilhas de lítio (DELL, 2000; BRODD et al., 2002). O Quadro 3 apresenta os diferentes componentes químicos primários de pilhas domésticas.

Quadro 3: Componentes químicos primários de pilhas domésticas.

Tipo de bateria	Cátodo	Anodo	Eletrólito
Alcalina	Dióxido de Manganês	Zinco	Hidróxido de potássio e/ou de sódio
Zinco-Carbono	Dióxido de Manganês	Zinco	Amônia e/ou cloreto de zinco
Mercúrio	Óxido de Mercúrio	Zinco	Hidróxido de potássio e/ou de sódio
Zinco-Ar	Oxigênio	Zinco	Hidróxido de potássio
Prata	Óxido de prata	Zinco	Hidróxido de potássio e/ou de sódio
Lítio	Vários óxidos metálicos	Zinco	Solventes Orgânicos e/ou soluções salinas
Níquel-cádmio (recarregável)	Óxido de níquel	Cádmio	Hidróxido de potássio e/ou de sódio

Fonte: ADAMS & AMOS, 1993; BRENNIMAN et al., 1994; McMICHAEL & HENDERSON, 1998.

3.5.1 Pilhas Zinco-Carbono (Leclanché)

As pilhas zinco-carbono são constituídas por um eletrólito (uma mistura de cloreto de amônio e cloreto de zinco em solução aquosa), um revestimento externo de zinco, com funções de eletrodo positivo, e de um recipiente para o conjunto, e um cátodo, composto de pó de dióxido de manganês com mistura de carbono prensado sobre um bastão de carbono. O carbono adicionado ao cátodo tem a função de aumentar a condutividade elétrica e a retenção da umidade, tendo o eletrólito contido entre a haste de carbono e o revestimento de zinco (BRADY, RUSSEL E HOLUM; 2003).

O dióxido de manganês nesta pilha age também como despolarizador, evitando formação de hidrogênio e de amônia, e conseqüentemente o aumento da pressão interna. Esse tipo de ação é necessária, pois caso esses gases se formem ao redor do cátodo, podem impedir que os íons fluam no interior da pilha, causando uma queda de corrente devido ao fato desses gases serem maus condutores de eletricidade, aumentando, dessa forma, a resistência elétrica interna da pilha (KOTZ e TRICHEL, 1998)

Por proporcionar maior condutividade ao cátodo e facilitar o manuseio devido ao seu maior poder de adsorção, o grafite contemporaneamente é substituído pelo

negro de fumo (também chamado negro de acetileno ou carbono negro). A porcentagem de dióxido de manganês nas pilhas zinco-carbono se situa na faixa de 28 a 32% (Rayovac, 2007), conforme Quadro 4.

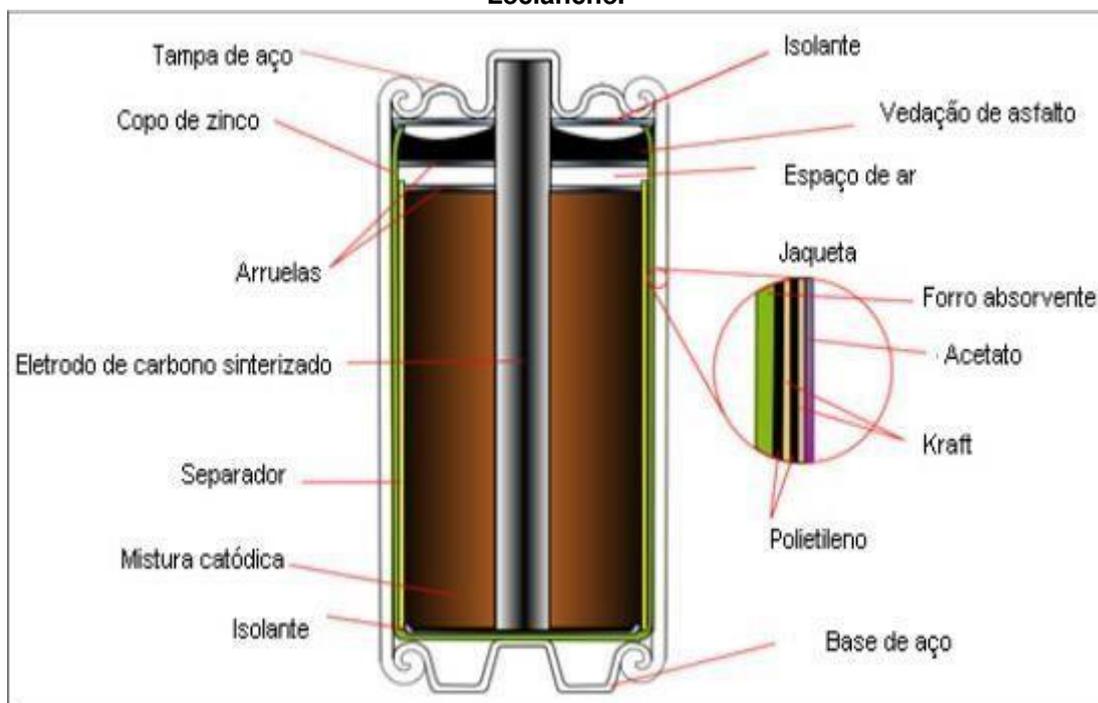
Quadro 4: Componentes em porcentagem da pilha zinco-carbono.

Componentes	Quantidades (%)
Dióxido de manganês	28-32
Aço	8-14
Zinco	16-20
Grafite	7-13
Cloreto de zinco	6-10
Água, papel e plástico	Balanceamento (11-35)

Fonte: Rayovac, 2007.

A Figura 7 demonstra o esquema da pilha zinco-carbono.

Figura 7: Esquema da distribuição de materiais constituintes de uma célula primária de Leclanché.



Fonte: (DOIRPOMS, 2005).

3.5.2 Pilhas Alcalinas

Pilhas alcalinas são uma variação da pilha zinco-carbono, em que o eletrólito de cloreto de amônio foi substituído por hidróxido de potássio, que, por ser bastante

condutivo, proporciona baixa impedância interna da célula. Nesta pilha, o zinco também serve como ânodo e o dióxido de manganês, como cátodo. O ânodo de zinco nessa pilha está na forma de pó, oferecendo uma maior área de atuação, permitindo que a pilha libere mais corrente do que a pilha zinco-carbono comum. Devido a essas mudanças, essa pilha pode ser armazenada por períodos mais longos sem nenhum tipo de perda significativa, podendo também fornecer correntes mais altas e por mais longos períodos de tempo em relação à pilha zinco-carbono. Essas vantagens decorrem do fato de que na pilha alcalina não há formação de gases ao redor dos eletrodos (BRADY, RUSSEL E HOLUM; 2003). Diferentemente da pilha zinco-carbono, o cátodo é constituído por uma mistura de dióxido de manganês eletrolítico e pó de grafite, misturados e compactados em uma lata de aço. O ânodo é inserido dentro da lata, separado do cátodo por uma barreira separadora de papel embebido em um eletrólito capaz de promover condutividade iônica ou eletrolítica (DELL, 2000). A porcentagem de dióxido de manganês nas pilhas alcalinas está na faixa de 32 a 38% (Rayovac, 2007), conforme o Quadro 5.

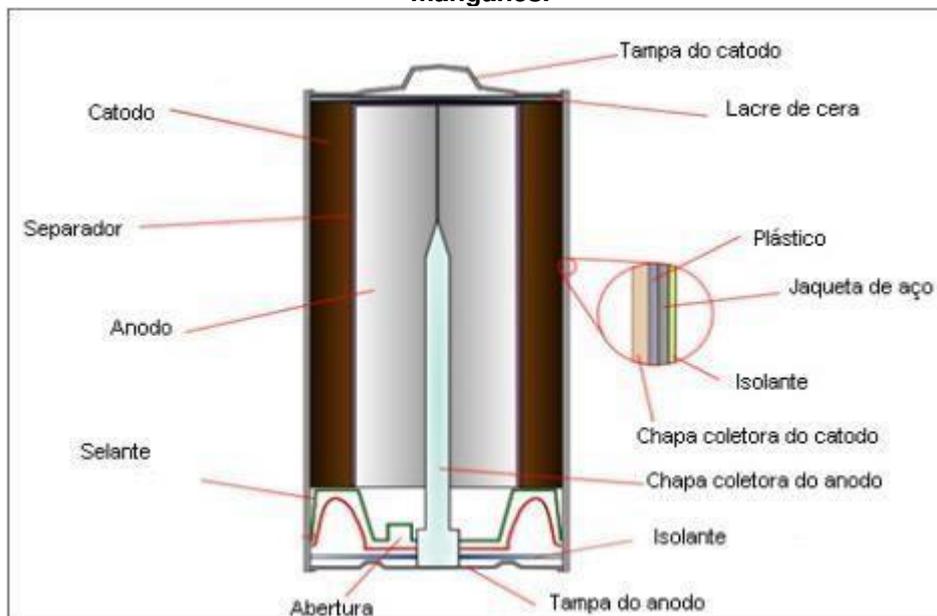
Quadro 5: Componentes em porcentagem da pilha alcalina.

Componentes	Quantidades (%)
Dióxido de manganês	32-38
Aço	19-23
Zinco	11-16
Hidróxido de potássio	5-9
Grafite	3-5
Sulfato de bário	< 5
Água, papel, plástico e outros	Saldo

Fonte: Rayovac, 2007.

As pilhas alcalinas apresentam maior durabilidade em relação às pilhas de Leclanché, e produzem mais energia, pois, ao contrário dessas, não apresentam quedas significativas na diferença de potencial. As pilhas alcalinas também possuem uma vida útil até dez vezes mais alta que as pilhas Zn-Carbono. A Figura 8 apresenta o esquema da pilha alcalina (DOIRPOMS, 2005).

Figura 8: Esquema de distribuição de materiais constituintes de uma célula alcalina/dióxido de manganês.



Fonte: (DOIRPOMS, 2005).

3.6 E-WASTE

A energia elétrica é uma ferramenta essencial para a humanidade. As baterias, neste sentido, possuem um papel fundamental. No entanto, ao final de sua vida útil, necessitam de um destino final (MATSOUKAS e NIKOLOULIS, 2006). A necessidade de reverter os processos que causam a degradação ambiental derivada do descarte inadequado e consumo desenfreado traz, como base, a necessidade de se buscar formas de desenvolvimento que compactuem com a conservação da natureza, para que se diminuam os impactos sanitários e ambientais (CONTE, 2016).

De acordo com Bezerra et al (2016), segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), no Brasil, se produzem ao ano, cerca de 3 bilhões de unidades entre pilhas e baterias domésticas, porém, não existem estimativas para a quantidade de pilhas e baterias recolhidas e recicladas ou descartadas de maneira correta.

Somente no final da década de 1990, o Brasil criou uma resolução específica (Resolução nº 257, de 22 de julho de 1999, do Conselho Nacional do Meio Ambiente

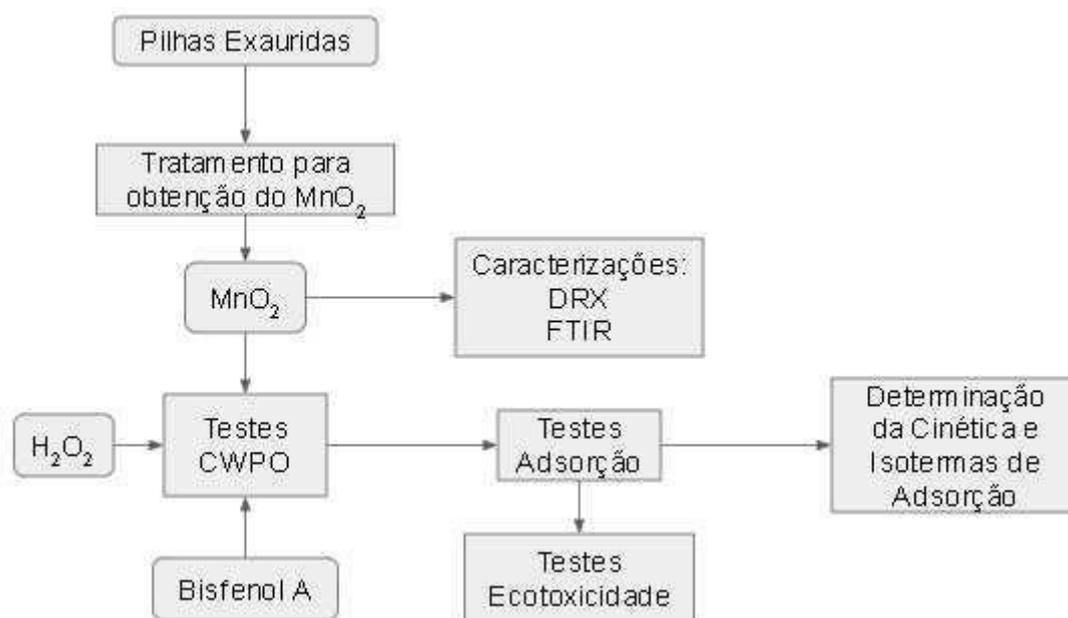
– CONAMA), que disciplina sobre o descarte e gerenciamento adequado de pilhas e baterias, principalmente as que continham mercúrio, chumbo e cádmio, em relação a sua reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final.

Uma revisão foi realizada sobre a resolução nº 257 do CONAMA (2008), para resolução nº 401, de 4 de novembro de 2008, que agora também estabelece limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio, de modo a padronizar o gerenciamento ambiental.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi constituído das etapas apresentadas no fluxograma da Figura 9.

Figura 9: Fluxograma das etapas constituintes deste projeto.



Fonte: Autoria Própria.

4.1 OBTENÇÃO DO MnO_2 A PARTIR DE PILHAS ALCALINAS EXAURIDAS

As pilhas utilizadas neste trabalho para a obtenção de MnO_2 foram adquiridas em locais de coleta de descarte eletrônico pela dispostos no campus Pato Branco da UTFPR. Foram coletadas, para tanto, apenas pilhas alcalinas do tipo “AA” da marca “RAYOVAC”. Em um primeiro momento, as pilhas foram desmontadas

manualmente, para a separação de seus componentes: invólucro externo (papelão e plástico, blindagem e copo de zinco), a pasta eletrolítica e o ânodo.

Figura 10: Processo de abertura de pilhas: (a) pilhas utilizadas, (b) remoção do involucro metálico, (c) remoção do ânodo.



Fonte: Autoria Própria.

4.1.1 Tratamento da pasta eletrolítica

Para o tratamento da pasta eletrolítica, foi empregada uma adaptação do método piro-metalúrgico proposto por Afonso (2003) cujas etapas estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11: Fluxograma do processo de obtenção do MnO_2 a partir de pilhas alcalinas exauridas.

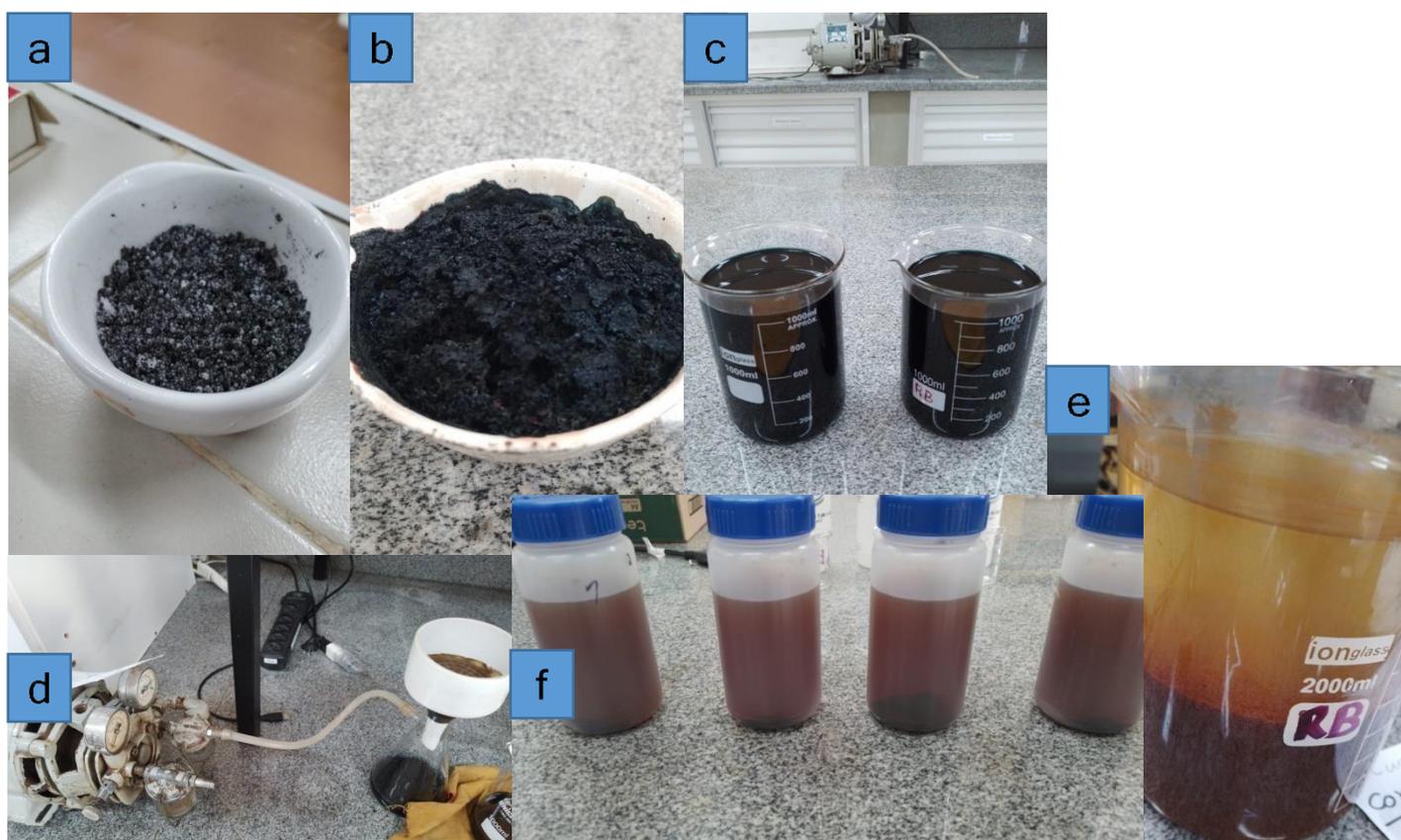


Fonte: Autoria Própria

Após a separação e pesagem da pasta eletrolítica, adicionou-se a ela NaOH (Sigma Aldrich, 97%) sólido em uma proporção de 1,6 g de NaOH/g de pasta eletrolítica. Essa mistura foi levada à fusão em forno mufla a 600 °C por 5 h.

Após a fusão, o fundido foi resfriado à temperatura ambiente, ressolidificando. O sólido formado foi devidamente macerado e então dissolvido em água destilada, à temperatura ambiente (25 ± 3 °C), e o pH mantido em torno de 14. A mistura foi então filtrada a vácuo com o uso de kitassato e funil de Buchner, onde foi separado o resíduo insolúvel, que foi lavado para a remoção de zinco e manganês com solução de NaOH 6 mol L⁻¹. Ao filtrado, foi adicionado, gota a gota, o agente redutor Na₂S₂O₅ (Biotec, 97%) 0,1 mol L⁻¹, sob agitação ocasional, até total descoloramento da solução. O MnO₂ insolúvel foi decantado na solução, que foi então submetida a uma sequência de neutralizações com uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ (Dinâmica, 37%) seguido de centrifugação para separação do sólido insolúvel, que foi então lavado por diversas vezes com água destilada para remoção de resíduos de Na⁺ e Cl⁻, principalmente. Por fim, o material sólido obtido foi seco em estufa a 105 °C até massa constante.

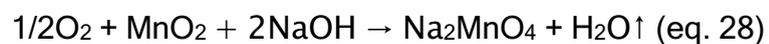
Figura 12: Processo de separação do MnO₂, (a) antes e (b) depois da fusão com NaOH, (c) suspensão em água, (d) filtração à vácuo, (e) após redução com Na₂S₂O₅, (f) lavagem por centrifugação, (g) MnO₂ extraído pós centrifugação, (h) ressolubilização do composto sólido centrifugado, (i) etapa de secagem, (j) material pós secagem, (k) produto final.





Fonte: Autoria Própria 2023

No processo de fusão com NaOH, as seguintes reações ocorrem com os principais elementos contidos na pasta eletrolítica da pilha alcalina (AFONSO, 2003):



Por meio das reações (eq. 28) e (eq. 29), o MnO_2 reage com o hidróxido de sódio (NaOH), formando o sal manganato de sódio (Na_2MnO_4), que é um sólido verde bastante escuro e solúvel em água. Na etapa de solubilização do sólido formado após o resfriamento do fundido, obtém-se uma solução visualmente preta,

que se mantém estável em valores de pH do meio acima de 13. Durante o procedimento de fusão, o óxido de zinco (ZnO) também reage com o hidróxido de sódio (NaOH) para formar o zincato de sódio (Na₂ZnO₂), que, por sua vez, reage com a água do meio para formar o hidrozincato de sódio (Na₂[Zn(OH)₄]) segundo a reação (eq. 30), que é um sal incolor e solúvel:



A mistura foi então filtrada a vácuo com o uso de kitassato e funil de Buchner, onde foi separado o resíduo insolúvel, que foi lavado para a remoção de zinco e manganês com NaOH (6 mol L⁻¹). A solução contendo o zincato e manganato de sódio foi utilizada no processo de redução seguinte.

O agente redutor metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅ 0,1 mol L⁻¹) foi adicionado à solução gota a gota com agitação ocasional, até que a solução não apresentasse mais coloração. Nessa etapa do procedimento, toma lugar a reação (eq. 31):



Na reação (eq. 31), o metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅) reduz o Mn do seu estado hexavalente (como manganato de sódio previamente formado) para o estado tetravalente, na forma de MnO₂, que é insolúvel e então decanta. Formam-se, como subprodutos dessa reação, o sulfato de sódio e o hidróxido de sódio.

O zinco na forma de hidrozincato de sódio não reage, porém, como é solúvel, se mantém na fase aquosa.

A suspensão contendo MnO₂ insolúvel foi então submetida a uma série de neutralizações com uma solução de HCl 1 mol L⁻¹, e subsequente centrifugação. Na sequência os sólidos obtidos foram ressuspensos em água destilada e lavados com o intuito de remover da sua superfície resíduos da síntese, como íons Na⁺ e Cl⁻. Por fim, o sólido obtido foi então seco em estufa a 105 °C até total evaporação da água, resultando em um pó preto, possivelmente constituído de MnO₂.

4.2 Caracterização do MnO₂ obtido das pilhas alcalinas esgotadas

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A(s) estrutura(s) cristalina(s) do MnO₂ sintetizado foram analisadas em difratômetro de raios X (DRX), modelo Miniflex 600, Rigaku, com radiação de cobre (CuK α λ = 1,5418 Å), no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

Os difratogramas foram obtidos em intervalo de ângulo de Bragg de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de 0,02° e tempo de contagem fixo de 1 s por passo em modo semicontínuo (*step scan*). A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas com o intuito de se determinar os grupos funcionais presentes no material obtido. Os espectros de infravermelho foram obtidos em equipamento Perkin Elmer Frontier, na faixa de número de onda de 4000-400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e número de acumulações igual a 64, em modo transmitância, por meio da Reflectância Total Atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*) na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

4.3 TESTES CWPO PARA DEGRADAÇÃO DE BPA EM MEIO AQUOSO

Foi investigada a capacidade do sólido resultante do processo pirometalúrgico da pasta eletrolítica de pilha alcalina esgotada para atuar como catalisador na reação de CWPO com o intuito de degradar o BPA presente no meio aquoso. Para tanto, empregou-se, como reator de CWPO, um balão de fundo redondo de 250 mL com duas bocas esmerilhadas, sendo acoplado a uma delas um condensador de refluxo. A outra era mantida fechada durante as reações e só era aberta para retirada de alíquotas do meio reacional em tempos previamente determinados. O reator foi parcialmente imerso em um banho de glicerina bidestilada, utilizado para melhor homogeneização do calor a ser transferido para o meio reacional.

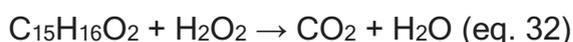
Para aquecimento e agitação do meio reacional, foi empregada uma chapa de aquecimento/agitação. Uma barra magnética foi inserida no meio reacional para promover a agitação magnética. O aparato experimental é apresentado na Figura (13).

Figura 13: Aparato reacional de CWPO.



Fonte: Autoria Própria 2023.

A reação de degradação de BPA pelo processo CWPO é apresentada na Equação (eq. 32).



Ao reator foram adicionados 200 mL de uma solução de BPA com concentração de 100 mg L⁻¹. A temperatura foi ajustada para 80 °C, e assim que a temperatura atingiu esse valor, 100 mg (500 mg L⁻¹) do material sólido resultante do processo pirometalúrgico da pasta eletrolítica de pilha alcalina exaurida foram adicionados. O sistema foi mantido em agitação e temperatura constante por 3 h com retirada de alíquota a cada 30 min. Após esse período, foram inseridos, no meio reacional, 270 µL de H₂O₂ (Neon, 35%). Após a adição do peróxido, alíquotas foram retiradas até eventual tempo total de 24 h de reação.

As alíquotas retiradas do meio reacional foram filtradas em membranas Durapore® de 13 mm e tamanho de poro de 0,22 µm (Millipore®) de PVDF (fluoreto

de polivinilideno) e analisadas por espectroscopia UV Vis em equipamento *Thermo Scientific* em modo varredura de 190 a 800 nm.

4.4 Testes de adsorção de BPA

4.4.1 Metodologia dos testes de adsorção e parâmetros termodinâmicos

Os testes para a cinética de adsorção foram realizados da mesma forma da fase pré H₂O₂ dos testes de CWPO, se utilizando de 200 mL de uma solução 100mg L⁻¹ de BPA, com adição de 100 mg do catalisador MnO₂, sob agitação constante durante 3 horas.

Os testes para ensaios de isotermas de adsorção foram realizados utilizando 25 mL de 5 soluções com concentração de Bisfenol-A de 100, 80, 60, 40 e 20 mg L⁻¹, e 12,5 mg de catalisador em cada Erlenmeyer, em 4 diferentes testes, em 35, 40, 45 e 50 °C respectivamente, em shaker de bancada por 3 horas.

4.4.2 Testes de ecotoxicidade

Testes de ecotoxicidade foram conduzidos com o intuito de se averiguar a modificação da toxicidade do meio em função do processo de adsorção empregado e também para se avaliar se o material sólido resultante do processo pirometalúrgico da pasta eletrolítica de pilha alcalina exaurida e empregado como adsorvente apresenta toxicidade. Os ensaios foram realizados em dois níveis tróficos, empregando-se microcrustáceos (*Artemia Salina*) e algas (*Lemna minor*).

4.4.3 Testes ecotoxicológicos com *Artemia salina*

Os ensaios foram realizados seguindo a metodologia proposta por Meyer et al, (1982), com certas adaptações. Para este teste, utilizou-se uma mistura de 23 g de NaCl, 11 g de MgCl₂.6H₂O, 4 g de Na₂SO₄, 1,3 g de CaCl₂.2H₂O e 0,7 g de KCl, completando o volume para 1 L com água destilada e ajustando o pH para 9, aplicada para a eclosão de ovos de *A. salina* e para o preparo das diluições. A eclosão foi realizada à temperatura ambiente de 28 °C em um béquer contendo a

solução salina sob aeração e iluminação constante por um período de 48 horas. Subsequente à eclosão dos cistos, cinco náuplios de *A. salina* foram transferidos para poços contendo a solução de Meyer juntamente com o efluente tratado por adsorção. Os testes foram realizados à temperatura ambiente com iluminação artificial constante durante 48 horas. Ao término da exposição, se efetuou a contagem do número de larvas mortas ou imobilizadas, calculando-se o valor médio de mortalidade para cada amostra analisada. A água salina foi utilizada como controle positivo e, como controle negativo, os efluentes bruto e tratado. Todos os testes foram realizados em triplicata.

4.4.4 Testes ecotoxicológicos com *Lemna minor*

Para os testes com a alga *L. minor*, foi empregada a metodologia proposta por Lemna ssp. Indivíduos foram acondicionados em cada poço da placa de cultura, e foi contada a quantidade de froudes presente em cada poço (média de 10 froudes para cada poço), que foram previamente esterilizadas utilizando-se luz UV por 30 min. Em cada poço, foram adicionados 0,1 mL da solução de Hoangland e 10 mL do efluente tratado por adsorção com o pH corrigido para 6. Os poços foram colocados em recipientes cobertos com papel filme e perfurados, permitindo assim as trocas gasosas e mantidos em uma caixa incubadora com temperatura de 22 °C. Após 72 horas, foram avaliadas as taxas de mortalidade. A água foi utilizada como um controle positivo e, como controle negativo os efluentes bruto e tratado. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.5 METODOLOGIA DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Os resíduos gerados durante o processo oxidativo e os testes de adsorção foram separados em um recipiente de vidro âmbar e devidamente etiquetados. Após a finalização de todos os experimentos, peróxido de hidrogênio foi adicionado aos resíduos até que toda matéria orgânica fosse degradada e então o efluente tratado pôde ser descartado para o esgoto comum.

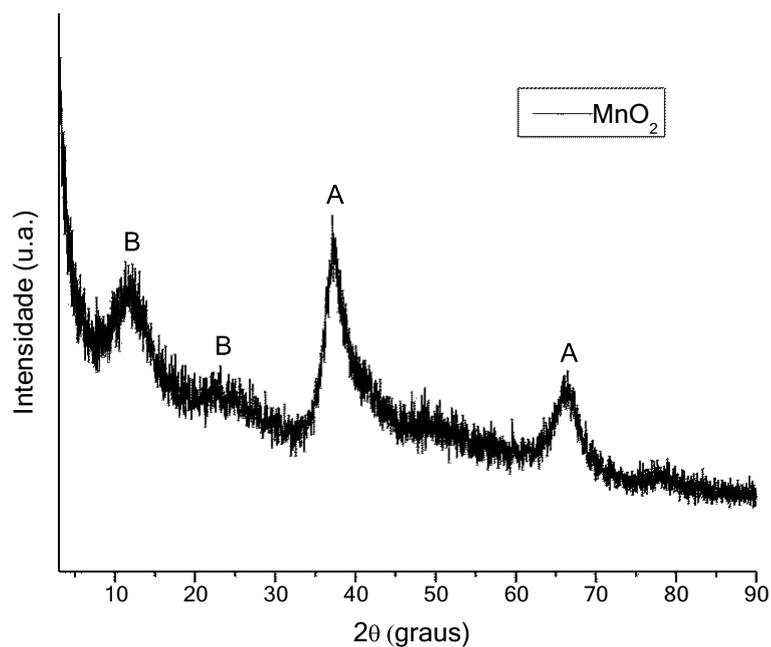
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MnO_2 OBTIDO

5.1.1 Difractometria de raios x (DRX)

A Figura 14 apresenta o difratograma de raios X do MnO_2 , para comparação com as fases cristalinas de difratogramas experimentais disponíveis na literatura e com o banco de dados JCPDS.

Figura 14: Difractograma de raios X do MnO_2 obtido.

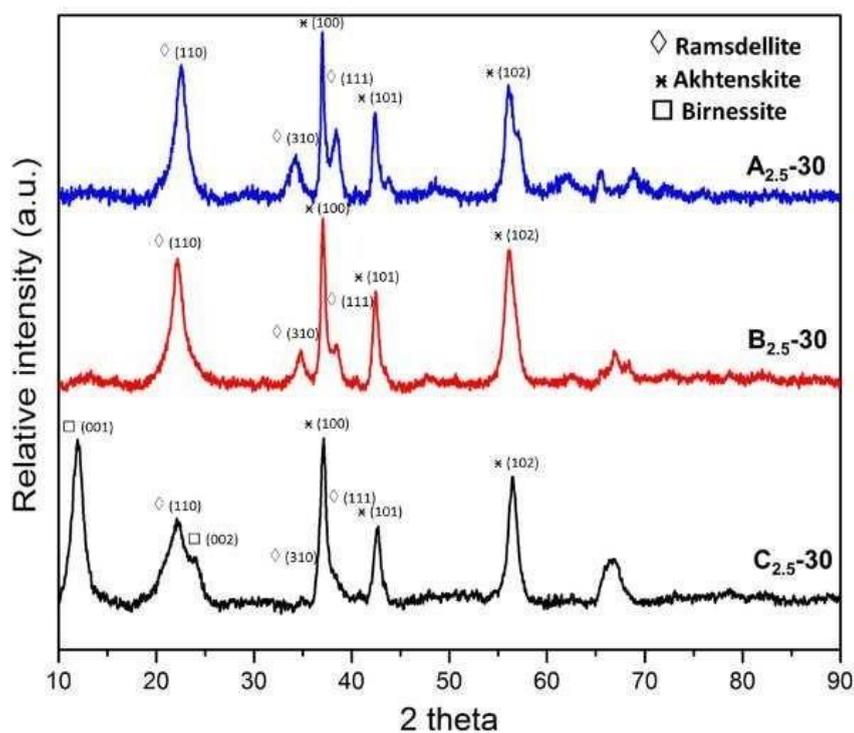


Fonte: Autoria Própria.

Pode-se notar picos em 12° , 24° , 37° , 50° , 56° , 67° e 78° de 2θ , que podem ser associados com diferentes polimorfos do MnO_2 .

Uma comparação mais devida pode ser feita com a Figura 15, que apresenta os difratogramas de raios X de três fases polimórficas do MnO_2 .

Figura 15: Padrões de difratometria de raios X do MnO₂.



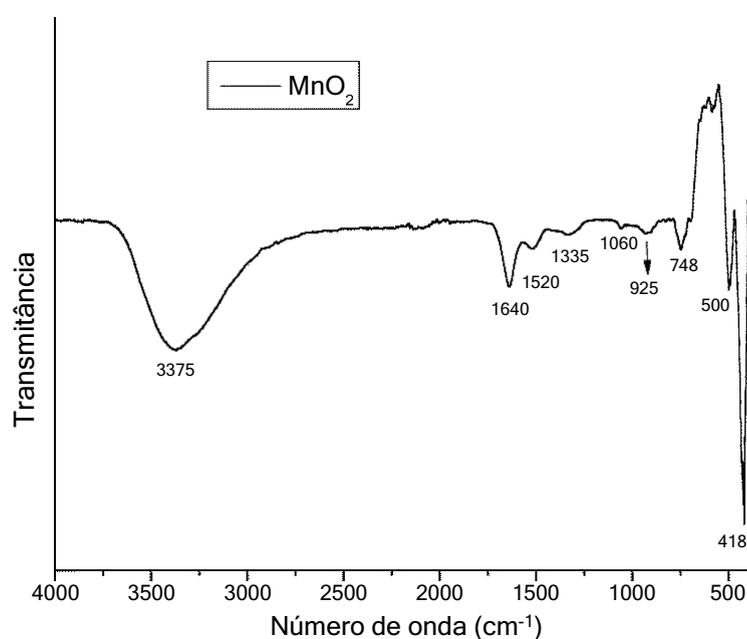
Fonte: (MOAZZEN, 2017)

Verifica-se que os picos em 12° e 24° provavelmente indicam a presença do polimorfo birnessita (B). A presença do polimorfo akhtenskite (A) é apontada por meio dos picos registrados em 37° e 67°.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 apresenta o espectro de infravermelho do MnO₂ obtido, possibilitando a análise dos grupos funcionais presentes no composto.

Figura 16: Espectro de infravermelho do MnO₂ obtido.



Fonte: Autoria Própria

Foram analisadas as bandas de transmitância e comparadas conforme literatura de Pavia (2010) (Tabela 6).

Tabela 6: Atribuições de grupos funcionais para o espectro de FTIR.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
418	Vibração de estiramento Mn-O
500	Vibração de estiramento Mn-O
1640	Ligações OH
3375	Ligações OH

Fonte: Autoria Própria

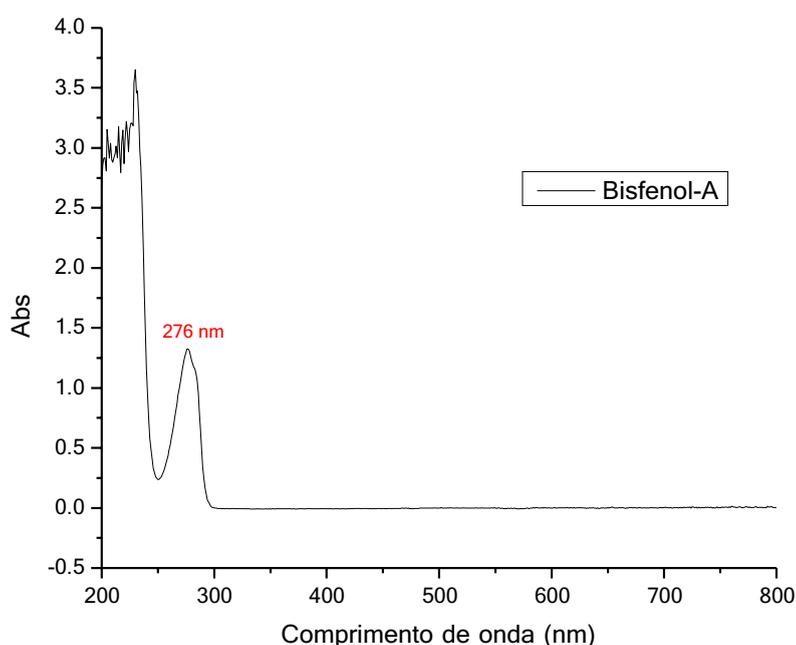
As bandas identificadas em 418 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ se referem à vibração do estiramento Mn-O, mais uma evidência da formação do MnO₂, corroborando os resultados de DRX. De acordo com Wang et al. (2007), as bandas em números de onda inferiores a 750 cm⁻¹ são relativas às ligações Mn-O.

As bandas em 3375 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos modos de vibração de grupos hidroxila na superfície do material.

5.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA O BPA

A determinação do comprimento de onda do Bisfenol A a ser utilizado para quantificar a sua remoção pelo POA CWPO e por adsorção foi realizada a partir de análise de espectroscopia UV Vis de uma solução 100 mg L^{-1} de BPA em modo varredura ao longo dos comprimentos de onda compreendidos entre 200 e 800 nm (Figura 17).

Figura 17: Espectro UV-Vis de Varredura do Bisfenol A.



Fonte: Autoria Própria

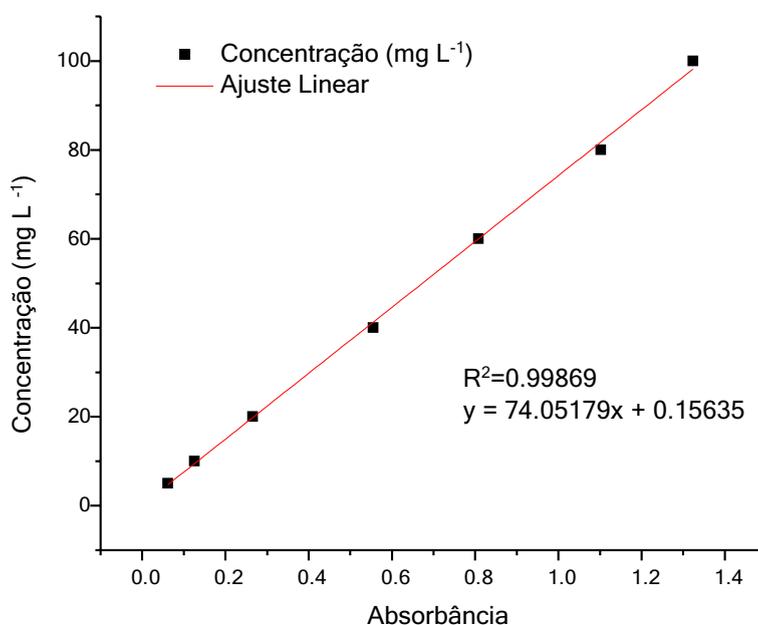
Observou-se entre 200 e 800 nm, a ocorrência de uma banda de adsorção em 276 nm, onde ocorre a absorção máxima de radiação nesta faixa do espectro UV/Vis.

Segundo Doria et al., (2020), uma maior absorção do Bisfenol A ocorre entre 230 e 300 nm, com maior intensidade próximo a 280 nm, valores que condizem com os resultados aqui obtidos.

5.2.1 Curva de calibração para quantificação do bisfenol A

Após determinado o comprimento de onda de máxima adsorção do BPA, foi construída uma curva de calibração para soluções aquosas de BPA, utilizando soluções com concentrações de 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg L⁻¹ (Figura 18).

Figura 18: Curva de calibração da solução de Bisfenol-A.



Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a Figura 18, pode-se identificar a relação entre a concentração do Bisfenol A e a absorbância registrada em 276 nm, apresentando uma correlação de 0,99869, o que indica que a lei de Lambert-Beer é satisfeita nessa faixa de concentrações de BPA em água.

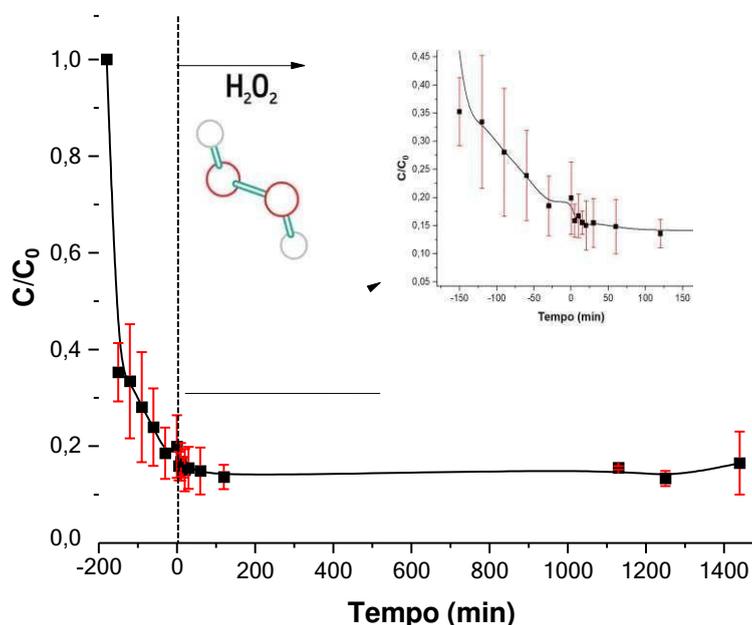
5.3 TESTES CWPO DE DEGRADAÇÃO DE BPA

Os testes de CWPO, realizados em triplicata, foram realizados da seguinte forma: ao reator inicialmente foram adicionados o catalisador (MnO₂) e a solução aquosa de BPA com concentração de 100 mg L⁻¹, que foram mantidos a 80 °C por 3 h com o intuito de se analisar a possível remoção de BPA por adsorção. Após esse período de tempo, é que foi adicionado o peróxido de hidrogênio ao sistema de

forma a iniciar efetivamente a etapa de CWPO. A temperatura foi mantida a 80 °C por 24 h (1440 min) de tratamento CWPO.

O gráfico de C/C_0 (concentração de BPA dividido pela concentração inicial de BPA) em função do tempo de tratamento é apresentado na Figura 19 b:

Figura 19: Perfil de concentração do BPA em função do tempo de tratamento CWPO.



Fonte: Autoria Própria.

Com os dados de concentração de BPA em função do tempo, foi possível verificar o decaimento da concentração de BPA durante o processo de tratamento.

Pode-se observar claramente um decaimento expressivo no intervalo de tempo compreendido entre -180 min e o tempo 0 (tempo negativo indicando o tempo destinado à adsorção, ou seja, sem a adição de peróxido de hidrogênio), e a inexpressiva modificação da concentração do BPA entre os tempos de 0 e 1440 min, o que permite inferir que a adsorção exerceu um papel fundamental na remoção do BPA do meio aquoso. A etapa posterior de CWPO não foi capaz de incrementar a redução da concentração do BPA. Dessa forma, não faz sentido se gastar recursos com insumos (peróxido de hidrogênio) e energia (aquecimento e agitação do meio reacional por 24 h). Nesse sentido, doravante não consideraremos mais o MnO_2 obtido do processo pirometalúrgico de tratamento da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas exauridas como um catalisador de CWPO, mas sim como um potencial

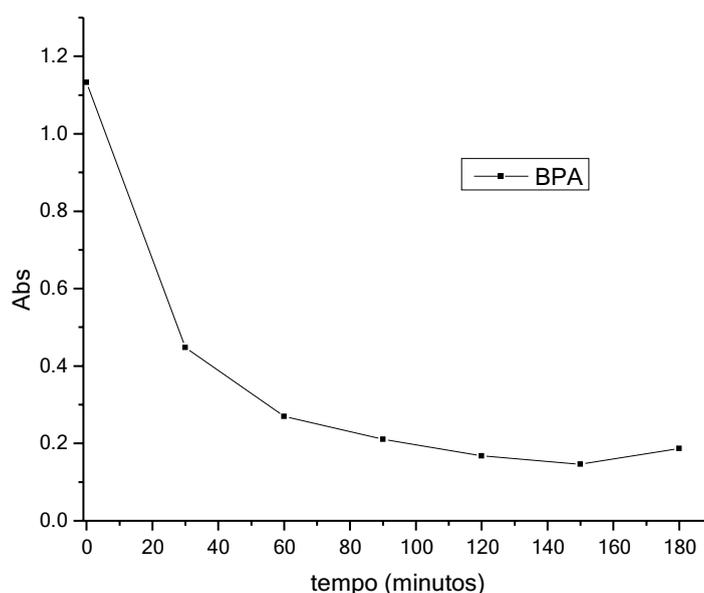
adsorvente. Por esse motivo, decidiu-se por investigar os parâmetros de adsorção de BPA na superfície do MnO_2 obtido.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.4.1 Modelagem cinética de adsorção

O tempo de equilíbrio para as determinações foi determinado para o Bisfenol-A de acordo com o tempo utilizado nos testes de CWPO para análise pré-peróxido de hidrogênio, onde tiveram interação somente o MnO_2 e o BPA. Para que assim fosse determinada a interação adsorvente-adsorbato, nas 3 horas de estudo, para verificar a capacidade de adsorção do material com o processo (Figura 20).

Figura 20: Cinética de adsorção do Bisfenol-A para o MnO_2 obtido.



Fonte: Autoria Própria.

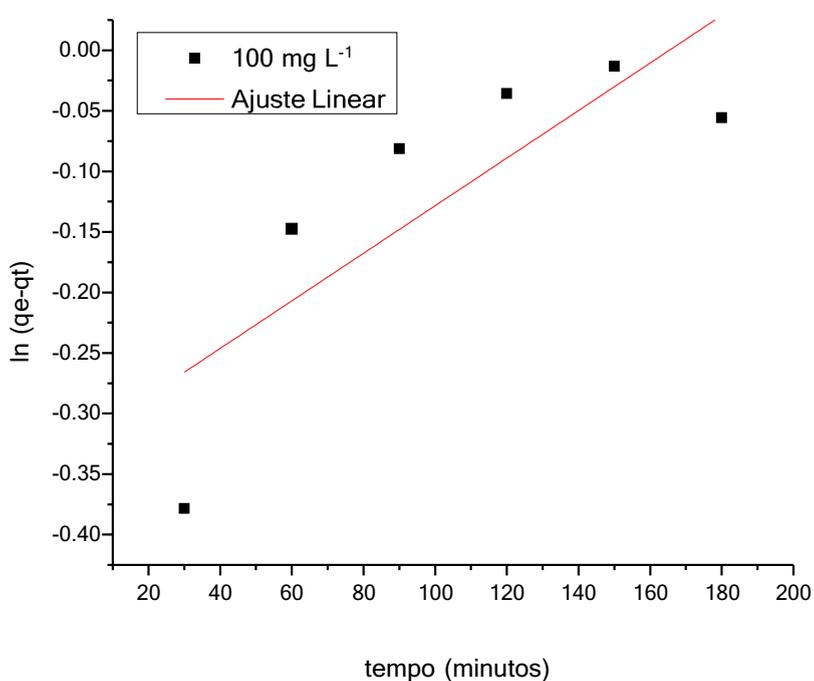
Estabeleceu-se então o tempo de equilíbrio para o Bisfenol A de 180 min, nos 3 testes preliminares de adsorção em que foi obtida uma remoção de 83,49%.

Um tempo de equilíbrio segundo Cooney, (1999), é determinado quando a solução posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge um equilíbrio, ou

seja, é atingido quando há a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos na superfície do adsorvente.

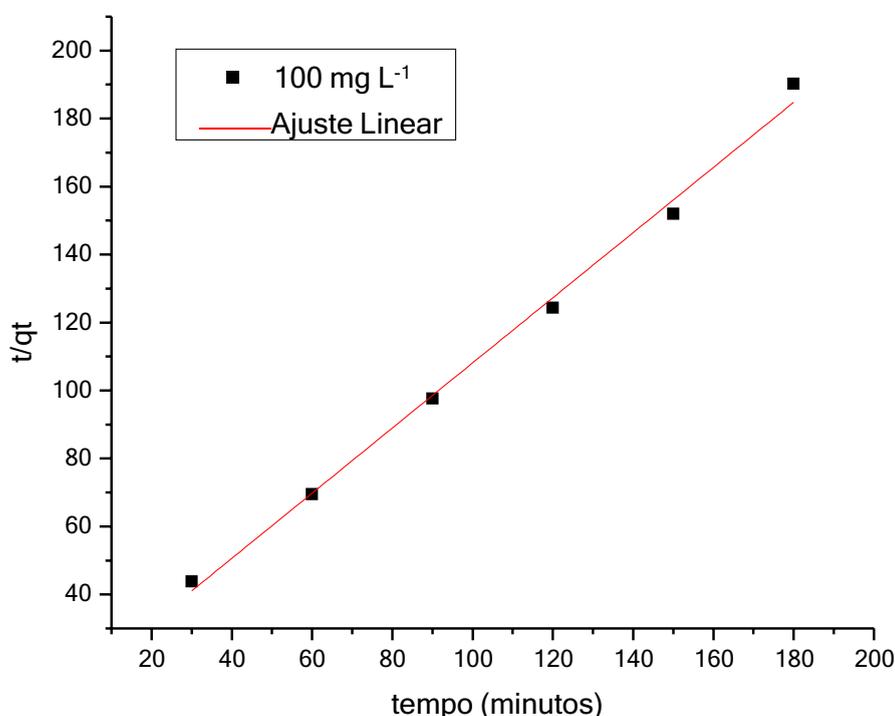
Para se determinar o comportamento do adsorvente através do tempo, foi utilizado o tempo máximo de adsorção, aplicando-se aos dados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os modelos cinéticos matemáticos ajustados estão apresentados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21: Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem do Bisfenol A para o MnO_2 .



Fonte: Autoria Própria.

Figura 22: Modelagem cinética de pseudo-segunda ordem do Bisfenol A para o MnO₂.



Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 7 apresenta os dados para o tratamento cinético realizado, onde pode-se comparar cada modelo cinético com seus respectivos resultados. Com os dados de base, podemos determinar qual modelo melhor se ajusta para o processo de adsorção do Bisfenol A na superfície do MnO₂ sintetizado.

Tabela 7: Parâmetros Cinéticos do processo de adsorção do Bisfenol-A em MnO₂ obtido.

Co (mg L ⁻¹)	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem		
	q _e EXP. (mg g ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
1,133	0,946	1,004523	-0,32477	0,57849	0,99760575	0,1513523	0,99452

Fonte: Autoria Própria.

Utilizando as duas modelagens cinéticas, pode-se observar que, para o processo com o MnO₂ sintetizado o melhor ajuste de modelagem foi o modelo de pseudo-segunda ordem, em que obteve-se um coeficiente de correlação de 0,99452.

Pode-se relacionar também a quantidade de BPA que foi adsorvida experimentalmente (q_e EXP) com a quantidade adsorvida teórica (q_e), entre o modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, podendo-se observar que o

valor encontrado no modelo de pseudo-segunda ordem demonstra mais proximidade, confirmando o melhor ajuste.

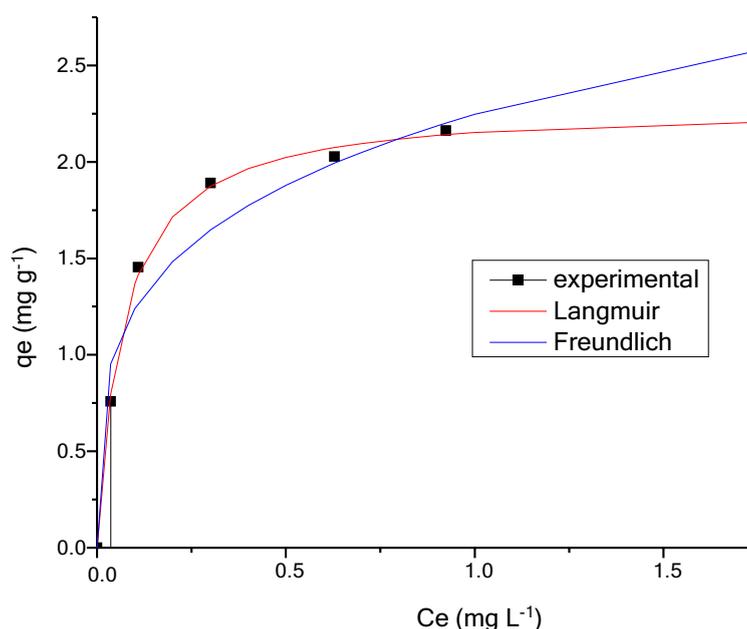
WANG & Zhang. (2020) demonstraram a capacidade mais próxima de adsorção do Bisfenol A do modelo de segunda ordem, que implica que a adsorção química é a etapa de controle do processo de adsorção.

O mecanismo do processo de adsorção é controlado por uma variedade de forças, como interação eletrón doador-receptor π - π e ligações de hidrogênio (WANG & Zhang., 2020, ARAMPATZIDOU et al., 2016, HO, 2006).

5.4.2 Isotermas de Adsorção

As concentrações das soluções foram analisadas para as isotermas, que demonstram experimentalmente a capacidade de adsorção do BPA pelo MnO_2 sintetizado (figura 23).

Figura 23: Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do contaminante Bisfenol A no MnO_2 obtido.



Fonte: Autorial Própria.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais obtendo-se os parâmetros listados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do contaminante Bisfenol-A em MnO₂ obtido.

Langmuir			Freundlich		
K_L (L mg ⁻¹)	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (mg L ⁻¹)	n	R^2
6,472633	2,421011	0,9938	2,199990	2,931138	0,9824

Fonte: Autoria Própria.

Pode-se observar os parâmetros testados para as isotermas de adsorção, demonstrando os parâmetros mais ajustáveis aos modelos, sendo o mais adequado o de Langmuir, que apresentou coeficiente de correlação R^2 de 0,9938. Porém, pela existência de um bom ajuste em ambos os modelos, Langmuir e Freundlich, ambos poderiam descrever a adsorção em equilíbrio do BPA, sugerindo a existência adsorção em mono ou multicamadas (PHATTHANAKITTIPHONG et al., 2016).

O sistema de Langmuir, segundo Nascimento et al. (2020), se apresenta mais favorável quando a adsorção aumenta gradualmente até que se atinja um valor máximo ($Q_{máx}=2,421011$ mg g⁻¹), onde todos os sítios de adsorção estão ocupados.

Comumente, a isoterma de Langmuir exibe um comportamento de adsorção de monocamada, isso é, a quantidade de adsorvente adsorvido atinge um patamar assim que a concentração do adsorvato no meio de adsorção aumenta. As interações observadas, podem ser atribuídas à natureza das moléculas de BPA e também em defeitos do adsorvente (ARAMPATZIDOU et al., 2016, PHATTHANAKITTIPHONG et al., 2016, WANG & Zhang., 2020).

5.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Com os resultados das isotermas de adsorção obtidos, realizou-se um estudo das variações de energia e transformações físicas que podem ocorrer na interação entre o adsorvente e adsorvato em certa temperatura neste sistema (Quadro 9).

Por meio da termodinâmica de adsorção, foi possível se obter a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia do sistema estudado, calculados a partir das equações 11 e 12.

Quadro 9: Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do contaminante Bisfenol A em MnO₂.

Temperatura (K)	K (L g ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
308	6,472633	-4782,63	54,149	-0,19103
313	7,15280	-5120,31		
318	16,18893	-7361,79		
323	14,70472	-7219,3		

Fonte: Autoria Própria.

Com estes resultados, pode-se discutir algumas das propriedades do catalisador.

Visto que todos os valores de ΔG são negativos, pode-se afirmar que o processo é um processo exotérmico e espontâneo, sendo favorável à interação entre o Bisfenol A e o MnO₂ reciclado.

A entalpia (ΔH) positiva demonstra uma reação endotérmica. Em processos endotérmicos, o aumento da temperatura resulta em um aumento da constante de equilíbrio termodinâmico, favorecendo assim a adsorção.

O valor de ΔH também nos pode revelar a natureza do processo de adsorção, pois é capaz de indicar um processo de rompimento e de formação de ligações quando se tem valores de ΔH maiores de 40 kJ mol⁻¹ (NASCIMENTO et al., 2020) Como o valor de entalpia para o processo de adsorção entre o BPA e o MnO₂ foi de 54,149 kJ mol⁻¹, pode ser considerado um processo de adsorção química. Como observado por WANG & Zhang., 2020, e ARAMPATZIDOU et al., 2016, processos de adsorção do Bisfenol A comumente são processos que favorecem adsorção física, sugerindo uma maior capacidade de quimissorção na capacidade de adsorção do MnO₂.

O valor de entropia (ΔS) negativo indica um sistema com diminuição no caos da interface sólido-líquido com a concentração de moléculas de BPA nas interfaces internas do material (ARAMPATZIDOU et al., 2016). Valores negativos de ΔS também sugerem diminuição do caos na interface sólido-solução com variações estruturais no adsorvato e adsorvente (HO, 2006).

Foram então determinados os valores de energia de ativação (E_a) e a constante de Arrhenius (A), sendo a energia de ativação o valor de energia necessária para que ocorra a reação química. O valor encontrado para E_a foi de

54,3288 kJ mol⁻¹ e o fator pré-exponencial ou constante de Arrhenius A foi de $1,02 \cdot 10^{10}$ L g⁻¹. Fica então demonstrado que, para que ocorra esse processo de interação entre adsorvato e adsorvente, é necessário que se introduza 54,3288 kJ de energia para cada mol de Bisfenol A no sistema. Resultados condizentes com os encontrados por HO, (2006) e PHATTHANAKITTIPHONG et al., (2016).

5.6 TESTES DE ECOTOXICIDADE

5.6.1 *Artemia salina*

Com a *Artemia Salina*, houve 0% de mortalidade nos níveis contendo apenas água e MnO₂ lixiviado.

Os níveis contendo o BPA, concentração pré tratamento por adsorção com o MnO₂, e pós tratamento tiveram 100 % de mortalidade para 24 e 48 horas.

O MnO₂ não é então considerado tóxico para este nível trófico, porém, mesmo com cerca de 83% de remoção por adsorção, o BPA do meio (restando cerca de 17 mg L⁻¹) ainda é considerado tóxico para este nível trófico.

5.6.2 *Lemna minor*

A Tabela 10 demonstra a quantia de Froundes no diferentes meios, pré e pós período de observação.

Tabela 10: Dados de Froundes para diferentes meios.

Meio	Quantia de Froundes Inicial	Quantia de Froundes Final
Branco	9	11
Lixiviado	10,3	10,3
BPA puro	10,6	0 (clorose)
BPA tratado	9,6	0 (clorose)

Fonte: Autoria Própria

No meio em branco, houve a presença da clonagem da *Lemna*, podendo-se notar também a não alteração no meio lixiviado.

Para os meios contendo o BPA, ambos puro e tratado, após 5 dias de experimento, tiveram todas suas Froundes apresentando clorose.

O Bisfenol A apresenta toxicidade sobre a produção da clorofila, deixando as Froundes amareladas, reduzindo a produção de clorofila e levando à necrose dos

tecidos do Frounde. A clorose pode ocorrer devida à certa competição do BPA com o ferro na membrana plasmática (GUIMARÃES et al., 2008).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi constatada a capacidade de reciclagem de baterias para a obtenção MnO_2 com diferentes fases cristalinas, a partir de um processo pirometalúrgico da pasta eletrolítica. Os processos CWPO de Bisfenol A (BPA) empregando o MnO_2 como catalisador heterogêneo revelaram que, na verdade, esse possui elevada capacidade de adsorção de BPA, podendo ser então considerado um potencial adsorvente do contaminante.

Nos estudos de adsorção, o MnO_2 demonstrou possuir afinidade com as moléculas de BPA, sendo um processo favorecido, pois seu polimorfismo apresenta características não uniformes, capazes de se ligar com o contaminante, promovendo uma quimissorção.

A cinética de adsorção modelou-se para o adsorvente como pseudo-segunda ordem e é considerado favorecido para o processo.

As modelagens matemáticas para as isotermas apontaram para o modelo Langmuir.

A termodinâmica de adsorção revelou comportamento espontâneo do processo adsortivo, com energia livre de Gibbs (ΔG) negativo. O processo termodinâmico apresentou um sistema organizado ($\Delta S < 0$) e endotérmico ($\Delta H > 0$).

Considerando-se todos os aspectos obtidos, o MnO_2 obtido a partir da reciclagem de pilhas alcalinas exauridas demonstrou-se eficiente para a remoção de BPA do meio aquoso.

7 REFERÊNCIAS

ABINEE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA. 2013.

ADAMS, Ann Patchak, AMOS, C. Kenna. Batteries. In: LUND, Herbert F. Recycling Handbook. New York: McGraw-Hill, 1993. p.19.1-19.32.

Afonso, J. C., Paula, A., Gonçalves Barandas, M., Alves Pinto Da Silva, G., & Guimarães Da Fonseca, S. (2003). PROCESSAMENTO DA PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS USADAS. In Quim. Nova (Vol. 26, Issue 4).

ALBORNOZ-MARÍN, Sandra Liliana. Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015. 158 p.

ALVES T.C.; GIRARDI R.; PINHEIRO A. Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. REGA, Porto Alegre, v. 14, e1, 2017.

Arampatzidou, A. C., & Deliyanni, E. A. (2016). 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*, 466, 101-112. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.003>

Becker K, Goen T, Seiwert M, Conrad A, Pick-Fuss H, Muller J. GerES IV: phthalate metabolites and bisphenol A in urine of German children. *Int J Hyg Environ Health* 2009; 212(6):685-692.

Belgiorno, V.; Rizzo, L.; Fatta, D.; Della Rocca, C.; Lofrano, G.; Nikolaou, A.; Naddeo, V.; Meric, S. (2007) Review on Endocrine Disrupting Emerging Compounds in Urban Wastewater: Occurrence and Removal by Photocatalysis and Ultrasonic Irradiation for Wastewater Reuse. *Desalination*, 215(1-3), 166-176.

BEZERRA, M. M. et al. Análise Do Descarte De Pilhas E Baterias Oriundas De Resíduos Domiciliares Na Cidade De Itabaiana - PB. VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental de Campina Grande/PB - 21 a 24/11/2016. IBEAS - Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais.

Boppana, V. B.; Jiao, F. Nanostructured MnO₂: an Efficient and Robust Water Oxidation Catalyst. *Chem. Commun.* 2011, 47, 8973-8975.

BRADY, E. J.; RUSSEL. W.J.; HOLUM, R. J. Química: A matéria e suas transformações. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 3.ed., 2003. 2V.406p.,.

BRENNIMAN, Gary R. et al. Automotive and household batteries. In: KREITH, Frank. Handbook of Solid Waste Management. New York: McGraw-Hill, 1994. p.9.149-9.162.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. Revista Ele-trônica de Engenharia Civil, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BRODD, R.;BULLOCH,K.; LEISING, R. A.; MIDDAUGH, R. L.; MILLER, J. R.; TAKEUCHI, E. Batteries, 1977 to 2002.Journal of The Electrochemical Society,151, K1-K11, 2004.

Calafat, AM, Ye Xiaoyun, Wong LY, Reidy JA, Nee-dham L. Exposure of the U.S. Population to Bisphenol A and 4-tertiary-Octylphenol: 2003-2004. Environmental Health Perspectives 2008; 116.1(2008):39-44.

Catrinescu, C., Arsene, D., Apopei, P., Teodosiu, C., 2012. Degradation of 4-chlorophenol from wastewaterthrough heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. Appl. Clay Sci. 58,96101.

Chen, J.; Huang, X.; Lee, D. (2008) Bisphenol A Removal in a MembraneBioreactor.Proc. Biochem.,43(4), 451-456.

COELHO, Gustavo Ferreira; GONÇALVES JUNIOR, Affonso Celso; BRAGA DE SOUSA, Ricardo Felipe; SCHWANTES, Daniel; MIOLA, Alisson Junior; DOMINGUES, Caio Vinicius Ramires. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. Journal of Agronomic Science, v. 3, p. 291-317, 2014.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 401/2008, de 04 de novembro de 2008. Proposta de resolução que dispõe sobre pilhas e baterias. Status: Revoga a Resolução nº 257, de 1999. Alterada pela Resolução nº 424, de 2010. DOU nº 215, de 05 nov. 2008, p. 108-109.

CONTE, Andria Angélica. ECOEFICIÊNCIA, LOGÍSTICA REVERSA E A RECICLAGEM DE PILHAS E BATERIAS: REVISÃO. RBCIAMB, Curitiba, v., n.39,p.124-139,mar.2016.

DELL, R.M. Batteries: fifty years of materials development. Solid State Ionics, 134, 139-158, 2000.

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

Corrales, J., Kristofco, L. A., Baylor Steele, W., Yates, B. S., Breed, C. S., Spencer Williams, E., & Brooks, B. W. (2015). Global assessment of bisphenol a in the environment: Review and analysis of its occurrence and bioaccumulation. *Dose-Response*, 13(3). <https://doi.org/10.1177/1559325815598308>

De, M., Guimarães, A., Araujo De Santana, T., Zenzen, I., & Loureiro, M. E. (2008). *Cadmium toxicity and tolerance in plants (Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas) Crop and Weed Management/Physiology View project Drought stresse View project*. <https://www.researchgate.net/publication/246044549>

Diya'uddeen, B.H., Aziz, A.R.A., Daud, W.M.A.W., 2012. On the limitation of fenton oxidation operational para-meters: a review. Int. J. Chem. React. Eng. 10.

Dodds LW. Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus. *Nature* 1936; 137:996.

DOITPoMS- Dissemination of it for the Promotion of Materials Science. 2005 Disponível em < <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/index.php>> Acesso em Nov. 2022.

Doria Herrera, G. M., Peñuela-Meza, G., Valencia, G. C., Gomez, I. N., & Soltan, J. (2020). Determinación Espectrofotométrica Del Perfil Del Bisfenol A En El Proceso De Fotodegradación Con Oxígeno Molecular Singlete. *Ciencia En Desarrollo*, 11(2), 177-190. <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11240>

DUTRA, A.J.B; ALMEIDA, I.C.F. Efeito da densidade de corrente e temperatura na area superficial do dióxido de manganês eletrolítico. *Revista Matéria*, v. 11, n. 1, pp. 60 – 69, 2006.

Ecological Effects - OCSPP 850.4400: Aquatic Plant Toxicity Test Using Lemna spp. Erler C, Novak J (2010) Bisphenol A exposure: human risk and health policy. *J Pediatr Nurs* 25:400-407

Fioreze, M., Santos, E. P. dos, & Schmachtenberg, N. (2014). PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. *Revista Eletrônica Em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 18(1). <https://doi.org/10.5902/2236117010662>

Flint, S., Markle, T., Thomson, S., Wallace, E., 2012. Bisphenol A exposure effects and policy; a wild life perspective. *J. Environ. Manag.* 104, 19-34.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, p.504-511, 2000a.

Furun, L.; Boqing, L.; Zheyong, S. Zheng, L; Yayan, Y.; Yurong, X. (1990) Treatment of Wastewater Containing Bisphenol A. *Water Treat.*, 5, 105-124.

Garrido-Ramirez, E.G., Theng, B.K.G., Mora, M.L., 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - a review. *Appl. Clay Sci.* 47, 182-192.

Gokulakrishnan, N., Pandurangan, A., Sinha, P.K., 2009. Catalytic wet peroxide oxidation technique for the removal of decontaminating agents ethylenediaminetetraacetic acid and oxalic acid from aqueous solution using efficient fenton type Fe-MCM-41 mesoporous materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 1556-1561.

Gültekin, I.; Ince, N. H. (2007) Synthetic Endocrine Disruptors in the Environment and Water Remediation by Advanced Oxidation Processes. *J. Environ. Manage.*, 85(4), 816-832. Ü

HAEMI, M.; GHOLAMI, A. MOGHADDAMB, R.B. A study around the improvement of electrochemical activity of MnO₂ as cathodic material in alkaline batteries *Electrochimica Acta* 53, 3250-3256, 2008.

Hanstveit, R.; Aalderink, G.H. (2001) Bisphenol A: Degradation Kinetics and Removal in a Continuous Activated Sludge (CAS) Simulation Test (OECD 303A); TNO Executive Summary Report V99.1179. TNO Nutrition and Food Research Institute: Delft, Netherlands.

He, J., Yang, X.F., Men, B., Wang, D.S., 2016. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: a review. *J. Environ. Sci.* 39, 97109.

Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F., 1996. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. *Water SA* 22, 219-224.

Herney-Ramirez, J., Madeira, L.M., 2010. Use of pillared clay-based catalysts for wastewater treatment through fenton-like processes. *Pillared Clays Rel. Catal.* 129165.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated ground-water using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. *Wat. Sci. Tech.*, v.33, p.67-73, 1996.

KOTZ, C.J.; TREICHEL, P. Jr. *Química & Reações Químicas*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1998. 3 ed. 2V. 730p

Kong, L., Wei, W., Zhao, Q., Wang, J. Q., & Wan, Y. (2012). Active coordinatively unsaturated manganese monoxide-containing mesoporous carbon catalyst in wet peroxide oxidation. *ACS Catalysis*, 2(12), 2577-2586. <https://doi.org/10.1021/cs300534y>.

Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1-39.

Langmuir, I., 1918. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.

Lang IA, Galloway TS, Scarlett A, Henley WE, Depledge M, Wallace RB, Melzer D (2008). «Association of Urinary Bisphenol A Concentration With Medical Disorders and Laboratory Abnormalities in Adults». *JAMA*. 300 (300).

Lee, J.; Lee, B. C.; Ra, J. S.; Cho, J.; Kim, I. S.; Chang, N. I.; Kim, H. K.; Kim, S. D. (2008) Comparison of the Removal Efficiency of Endocrine Disrupting Compounds in Pilot Scale Sewage Treatment Processes. *Chemosphere*, 71(8), 1582-1592.

Lima, A.S., Rocha, R.D.C., Pereira, E.C. et al. Photodegradation of Ciprofloxacin antibiotic over TiO₂ grown by PEO: ecotoxicity response in *Lactuca sativa* L. and *Lemna minor*. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03239-9>

Márquez, J. J. R., Levchuk, I., & Sillanpää, M. (2018). Application of catalytic wet peroxide oxidation for industrial and urban wastewater treatment: A review. In *Catalysts* (Vol. 8, Issue 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal8120673>

MATSOUKAS, Kleisthenis; NIKOLOULIS, Nikolaos. *Anakyklosibatarion*. 2006.88f. Tese (Doutorado) -Curso de Μηχανολογία, Tmima Technologias Petrelaiou & Fysikou Aeriou, Technologikó Ekpaideftikó Ídryma Anatolikís Makedonías Kai Thrákis, Kavala, 2006.

Matsui, S.; Okawa, Y.; Ota, R. (1988) Experience of 16 Years Operation and Maintenance of the Fukashiba Industrial Wastewater Treatment Plant of the Kashima Petrochemical Complex - II. Biodegradation of 37 Organic Substances and 28 Process Wastewaters. *Water Sci. Technol.*, 20(10), 201-210.

MCMICHAEL, F.C., HENDERSON, C. Recycling batteries. *IEEE Spectrum*, p.35- 42, Feb. 1998.

Melcer, H., & Klečka, G. (2011). Treatment of Wastewaters Containing Bisphenol A: State of the Science Review. *Water Environment Research*, 83(7), 650-666. <https://doi.org/10.2175/106143010x12851009156925>

Mena, I.F.; Diaz, E.; Moreno-Andrade, I.; Rodriguez, J.J.; Mohedano, A.F. Stability of carbon-supported iron catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of ionic liquids. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018,6, 6444-6450.

MEYER, B. N., FERRIGNI, N. R., PUTNAN, J. E., JACOBSEN, L. B., NICHOLS, D. E., Mcl. AUGHLIN, J. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. *Journal of Medical Plant Research*, v. 45, n.1, p. 31-34, 1982.

Michałowicz, J. (2014). Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. In *Environmental Toxicology and Pharmacology* (Vol. 37, Issue 2, pp. 738-758). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.02.003>.

Moazzen, E., Timofeeva, E. v., & Segre, C. U. (2017). Controlled synthesis of MnO₂ nanoparticles for aqueous battery cathodes: polymorphism-capacity correlation. *Journal of Materials Science*, 52(13), 8107-8118. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1018-5>

Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4(2), 244-254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>

Mohapatra, D. P.; Brar, S. K.; Tyagi, R. D.; Surampalli, R. K. (2010) Physico-Chemical Pre-treatment and Biotransformation of Wastewater and Wastewater Sludge - Fate of Bisphenol A. *Chemosphere*, 78(8), 923-941.

Montagner, C. C., Vidal, C., & Acayaba, R. D. (2017). Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova* (Vol. 40, Issue 9, pp. 1094-1110). Sociedade Brasileira de Química. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

MORAIS, J. L. de. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. 207f. Tese (Doutorado em Química) –Universidade Federal do Paraná, 2005.

Mossino, P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceram. Int.* 2004, 30, 311-332.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; DE LIMA, Ari Clecius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadro; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais 2ª Edição. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2020.

Nidheesh, P.V., 2015. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Adv.* 5, 4055240577.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, S. J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research*, v.34, p.895-901, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. *Química Nova*, v.21, n.1, p.69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007

Noguera-Oviedo, K., & Aga, D. S. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 316, pp. 242-251). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning, 2010.

Peng, X., Peng, H., Zhao, K., Zhang, Y., Xia, F., Lyu, J., van Tendeloo, G., Sun, C., & Wu, J. (2021). Direct Visualization of Atomic-Scale Heterogeneous Structure Dynamics in MnO₂ Nanowires. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(28), 33644-33651. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07929>

PETRIE, B. BARDEN, R. HORDERN, B.K. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, under studied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*. 2015.

Phatthanakittiphong, T., & Seo, G. T. (2016). Characteristic evaluation of graphene oxide for bisphenol a adsorption in aqueous solution. *Nanomaterials*, 6(7). <https://doi.org/10.3390/nano6070128>

Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2006, 36, 1-84.

Poli, T. G., & Spritzer, M. (n.d.). artigo original Xenoestrogênios: o Exemplo do Bisfenol-A. 2000.

RAYOVAC Material Safety Data Sheet,..... 2007. Disponível em <<http://www.rayovac.com>>. Acesso em Nov. 2022.

Robinson, D. M., Go, Y. B., Mui, M., Gardner, G., Zhang, Z., Mastrogiovanni, D., Garfunkel, E., Li, J., Greenblatt, M., & Dismukes, G. C. (2013). Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9), 3494-3501. <https://doi.org/10.1021/ja310286h>

Rochester, J. R. (2013). Bisphenol A and human health: A review of the literature. In *Reproductive Toxicology* (Vol. 42, pp. 132-155). <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption & Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Wat. Res.*, v.31, p.787-798, 1997.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; et al. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *The Science of the total environment*, v. 461-462, p. 302-16, 2013.

SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, USP, 2007.

Sohoni P, Sumpter JP. Several environmental oestrogens are also anti-androgens. *J Endocrinol* 1998;158:327-39.

Sonnenschein, C., & Soto, A. M. (1998). An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 65(1-6), 143-150. [https://doi.org/10.1016/S0960-0760\(98\)00027-](https://doi.org/10.1016/S0960-0760(98)00027-2)

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. *Revista Processos Químicos*, v.4, n.7, p.59-67, 2010

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd ed. John Wiley & Sons: Nova York, 1990.

Staples, C. A., Dom2, P. B., Klecka 3, G. M., O'blook, S. T., & Harris, L. R. (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol a. In *Chemosphere* (Vol. 36, Issue 10).

Stasinakis, A. S.; Gatidou, G.; Mamais, D.; Thomaidis, N. S.; Lekkas, T.D. (2008) Occurrence and Fate of Endocrine Disrupters in Greek Sewage Treatment Plants. *Water Res.*, 42(6-7), 1796-1804.

Tehrani-Bagha, A. R., & Balchi, T. (2018). Catalytic Wet Peroxide Oxidation. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 375-402). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00012-7>

TEIXEIRA, C.P.A.B. e JARDIM, W.F. *Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA. Agosto de 2004.*

Thomas S, Visakh PM (2011) *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics*. In: *Polyethers and Polyesters*, vol. 3. Wiley, vol. 63.

Torres, R. A., Abdelmalek, F., Combet, E., Pétrier, C., & Pulgarin, C. (2007). A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 546-551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.056>

Tsai W-T (2006) Human health risk on environmental exposure to Bisphenol-A: a review. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev* 24:225-255

Turner, S. J.; Watkinson, R. J. (1986) *Diphenylol Propane: An Assessment of Inherent Biodegradability*, Shell Group Research Report; SBGR.86.161, Sittingbourne Research Centre: Kent, England.

Vandenberg

LN, Colborn T, Hayes TB, Heindel JJ, Jacobs Jr DR, Lee DH, et al. Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and non-monotonic dose responses. *Endocr Rev* 2012; 33:378-455.

Vandenberg, LN. Exposure to Bisphenol A in Canada: Invoking the Precautionary Principle. *Canadian Medical Association Journal* 2017; 183.11 (2011):1265-1270.

Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W. v. (2007). Human exposure to bisphenol A (BPA). In *Reproductive Toxicology* (Vol. 24, Issue 2, pp. 139-177). <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>

Vandenberg, L., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., Welshons, W., 2007. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod. Toxicol.* 24, 139-177.

VIDAL, C. B. et al. Experimental and theoretical approach to multi-component adsorption of selected aromatics on hydrophobically modified zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, n. 2, p. 282-288, fev. 2014.

VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V., Ultrasonic mineralization of reactive textile azo dye, Remazol Black B. *Water Research*, v.32, p.3646-3650, 1998.

Weltin, D.; Gehring, M.; Tennhardt, L.; Vogel, D.; and Bilitewski, B. (2002)

Occurrence and Fate of Bisphenol A during Wastewater Treatment in Selected German Sewage Treatment Plants. Proceedings of the 2002 American Water Works Association Conference, Endocrine Disruptors and the Water Industry. American Water Works Association: April 18-20, 2002, Denver, Colorado.

Wang, H., Lu, Z., Qian, D., Li, Y., & Zhang, W. (2007). Single-crystal α -MnO₂ nanorods: Synthesis and electrochemical properties. *Nanotechnology*, 18(11). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115616>

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 390). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

Wang, J., & Zhang, M. (2020). Adsorption characteristics and mechanism of bisphenol a by magnetic biochar. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3). <https://doi.org/10.3390/ijerph17031075>

Wetherill YB, Akingbemi BT, Kanno J, McLachlan JA, Nadal A, Sonnenschein C, et al. In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reprod Toxicol* 2007;24:178-98.

Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. *Química Nova*. v.21, n.3, p.319-325, 1998.