

CAMILA CUNHA TOLEDO GUERALD

**DEGRADAÇÃO DO BISFENOL-A NA PRESENÇA DE
ÁCIDO TIOGLICÓLICO: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS
PARÂMETROS DE PROCESSO EM REATOR BATELADA
COM RECIRCULAÇÃO EMPREGANDO-SE O PROCESSO
FOTO-FENTON**

SÃO CAETANO DO SUL

2014

CAMILA CUNHA TOLEDO GUERALD

**DEGRADAÇÃO DO BISFENOL-A NA PRESENÇA DE
ÁCIDO TIOGLICÓLICO: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS
PARÂMETROS DE PROCESSO EM REATOR BATELADA
COM RECIRCULAÇÃO EMPREGANDO-SE O PROCESSO
FOTO-FENTON**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá
para obtenção de título de Mestre em Engenharia de
Processos Químicos e Bioquímicos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos da
Indústria Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

SÃO CAETANO DO SUL
2014

Guerald, Camila Cunha Toledo

Degradação do bisfenol-A na presença de ácido tioglicólico: estudo da influência dos parâmetros de processo em reator batelada com recirculação empregando-se o processo foto-Fenton./ Camila Cunha Toledo Guerald. – São Caetano do Sul, SP: Escola de Engenharia Mauá, 2014.

69 p.

Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2014. Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar.

1. Bisfenol A 2. POA, 3. Ácido Tioglicólico 4. Reator batelada. 5. Foto Fenton I. Fejfar, José Luiz. II. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. III. Título

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, que até hoje me fortalece em Teus caminhos, buscando ser uma mulher melhor a cada novo passo.

A minha família, em especial a minha querida e amada filha Maria Clara Toledo Guerald, a qual privei de agradáveis momentos em minha presença para a finalização do trabalho. Ao meu marido, Fabiano Guerald, pelo apoio sempre presente.

Aos meus pais, irmãs, tias e todos que me acompanharam e torceram desde o início até a conclusão da minha dissertação. Em especial à minha avó, Aparecida Geni Bim Cunha, famosa Dona Lóca, que em sua simplicidade admirável, orava sem cessar pelo bom andamento do trabalho e das pessoas nele envolvidas.

Ao professor Dr. José Luiz Fejfar, que com paciência e dedicação me orientou no desenvolvimento e conclusão do trabalho.

Às professoras doutoras Suzana Maria Ratusznei e Solange Kazumi Sakata pelas críticas e sugestões importantes realizadas durante o Exame de Qualificação e avaliações prévias da parte escrita.

À professora Antonia Miwa Iguti pelas sugestões e orientações sempre no melhor momento.

Aos alunos de iniciação científica Diego Pires, Fernando Henriques Salinas e Arthur Gomes Trellese pelo suporte na obtenção de dados relevantes ao trabalho.

Ao Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, por me proporcionar a bolsa parcial do Programa de Mestrado, que foi fundamental para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

A Escola de Engenharia Mauá pela disponibilização das instalações e recursos materiais e humanos no desenvolvimento do trabalho.

Às colaboradoras do Corpo Técnico Inês Aparecida Santana e Roselaine Aparecida Vieira de Sousa pelo auxílio durante o desenvolvimento dos ensaios realizados nos Laboratórios dos Blocos I e J.

A secretária da Pós Graduação Margareth Marques pela colaboração e auxílio quando necessários durante o curso.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a remoção do bisfenol-A (BPA) de efluente aquoso na presença de ácido tioglicólico (TGA), catalisador da reação de obtenção de BPA, por meio de processos oxidativos avançados (POAs). O efluente empregado no processo de tratamento foi simulado a partir de água destilada e dos reagentes indicados. Empregou-se a metodologia de foto-Fenton em reator batelada com recirculação no estudo. Foram estudadas possíveis formas de otimização dos parâmetros de processo (incidência de radiação ultravioleta, temperatura e concentração de TGA, de Fe^{2+} , de H_2O_2 e do reagente de Fenton) visando aumentar a eficiência de remoção do BPA e do Carbono Orgânico Total (COT) nas condições estudadas. Fixou-se o volume da solução aquosa contaminada com BPA em 1,5 L e tempo total de cada batelada igual a 120 minutos nos estudos de degradação. O acompanhamento do processo de degradação foi realizado por meio das análises de COT e por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em amostras retiradas nos tempos 0, 5, 20, 60, 80 e 120 minutos. Os resultados indicam a possibilidade de remoção do BPA desde que haja irradiação UV do meio reacional. Foi possível reduzir até 100 % do COT inicialmente presente em uma solução aquosa contendo originalmente 25 mg.L^{-1} de BPA por meio de processo foto-Fenton a 25°C (proporção mássica BPA : H_2O_2 : Fe^{2+} igual a 1,00 : 3,40 : 1,40). O BPA presente inicialmente nas reações foi totalmente removido do meio reacional neste caso.

Palavras-chave: BPA, POA, Foto-Fenton, Ácido Tioglicólico.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the BPA removal from residual water containing mercaptoacetic acid (TGA), a catalyst used in the synthesis reaction of BPA, through advanced oxidative process (AOP). The residual water used in the treatment process was simulated from distilled water and reagents indicated. The methodology employed was the photo-Fenton process in a batch reactor with recirculation. Were studied some possible ways of process parameters optimization in order to increase the efficiency of BPA removal under the specified conditions, like pH, ultraviolet radiation, temperature and TGA, Fe^{2+} ions, H_2O_2 and Fenton's reagent concentration. The volume of aqueous solution contaminated with BPA was fixed in 1.5 L and the batch total time was equal to 120 minutes in the degradation studies. Monitoring of the degradation process was carried out through the analysis of Total Organic Carbon (TOC) and by means of High Performance Liquid Chromatography (HPLC), in samples in time 0, 5, 20, 60, 80 and 120 minutes. The results indicated the possibility of BPA removing only in the presence of UVC radiation. The study showed it was possible to reduce the TOC initially present up to 100 % in an aqueous solution, originally containing 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of BPA, through photo-Fenton process at 25 °C (mass ratio BPA : H_2O_2 : Fe^{2+} equal to 1.00 : 3,40 : 1,40). BPA present initially in the reactions was totally removed from the reactional medium in this case.

Key words: BPA, AOP, photo-Fenton, mercaptoacetic acid.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidade mundial de produção de BPA	17
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do BPA	18
Tabela 3 – Meios clássicos de tratamento por processos químicos e físico-químicos para águas residuárias	27
Tabela 4 – Constantes de velocidade para o ataque do radical 'OH em compostos aromáticos.....	30
Tabela 5 – Custo por tonelada dos principais tratamentos físico-químicos utilizados atualmente.....	30
Tabela 6 – Reagentes utilizados.....	43
Tabela 7 – Condição de reação dos ensaios realizados	49
Tabela 8 – Resultados obtidos nas condições estudadas	51
Tabela 9 – Resultados obtidos no ensaio padrão da reação.....	52
Tabela 10 – Resultados obtidos no branco de reação	53
Tabela 11 – Resultados obtidos no ensaio com maior concentração de TGA.....	55
Tabela 12 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se a temperatura	56
Tabela 13 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se a $[Fe^{2+}]$	58
Tabela 14 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se a $[H_2O_2]$	59
Tabela 15 – Resultados obtidos no ensaio sem o emprego de radiação UVC.....	61
Tabela 16 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se o reagente de Fenton.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do bisfenol-A	15
Figura 2 – Estrutura do bisfenol-F.....	19
Figura 3 – Estrutura do bisfenol-S.....	19
Figura 4 – Comparação entre a exposição ao BPA calculada com dados de biomonitoramento e a exposição avaliada de fontes alimentícias (enlatados) e não alimentícias	22
Figura 5 – Estrutura do ácido tioglicólico	26
Figura 6 – Oxidação do fenol na presença do reagente de Fenton (Tang, 2004)	32
Figura 7 – Relação entre a concentração inicial de COT e o custo do tratamento foto-Fenton (A 500, B 200, C 50 – mg.L ⁻¹ de TOC) (adaptado de Sánchez-Pérez et al., 2013)	34
Figura 8 – Possíveis produtos e subprodutos resultados da ozonização do BPA (adaptado de Umar et al., 2013)	37
Figura 9 – Espectro de absorção do peróxido de hidrogênio e do ozônio em meio aquoso.....	39
Figura 10 – Dependência do pH na mineralização de COT (TOC) durante foto-oxidação através de processo UV/H ₂ O ₂	40
Figura 11 – Reator fotoquímico em batelada com recirculação empregado no tratamento do BPA	45
Figura 12 – Etapas para realização de cada ensaio	46
Figura 13 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 1	53
Figura 14 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 2	54
Figura 15 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 3	55
Figura 16 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 4	56
Figura 17 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 5	57
Figura 18 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 6	57
Figura 19 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 7	58
Figura 20 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 8	59
Figura 21 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 9	60
Figura 22 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 10	61
Figura 23 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 11	62
Figura 24 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 12	63
Figura 25 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 13	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ϵ' : constante dielétrica do material
 ϵ'' : fator de perdas relativas
ATP: Adenosina Trifosfato, parâmetro de estresse oxidativo
BPA: bisfenol-A
[BPA]: concentração de bisfenol-A
BPF: bisfenol-F
BPS: bisfenol-S
 $C_0 \text{ BPA}$: concentração inicial de bisfenol-A (BPA) no meio reacional
 $C_0 \text{ H}_2\text{O}_2$: concentração inicial de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no meio reacional
 $C_0 \text{ TGA}$: concentração inicial de ácido tioglicólico (TGA) no meio reacional
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$: ácido tioglicólico
CD: *Compact Disc*
CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
 CO_2 : gás carbônico
 $\text{CO}_3^{\bullet-}$: radical carbonato
COT: Carbono Orgânico Total
COV: Compostos Orgânicos Voláteis
DES: dietilbestrol, molécula semelhante ao BPA
DNA: Ácido desoxirribonucleico, parâmetro de estresse oxidativo
DVD: *Digital Versatile Disc*
EFSA: *European Food Safety Authority*
EPA: *Environmental Protection Agency*
 Fe^{2+} : íon de ferro II ou íon ferroso
[Fe^{2+}]: concentração do íon de ferro II ou íon ferroso
 Fe^{3+} : íon de ferro III ou íon férrico
GHz: gigahertz
 HCO_3^{\bullet} : radical hidrocarbonato
 H_2O : água
 H_2O_2 : peróxido de hidrogênio
[H_2O_2]: concentração de peróxido de hidrogênio
HCl: ácido clorídrico
HPLC: *High Performance Liquid Chromatography*

$K_2S_2O_8$: persulfato de potássio

L: litro

MHz: megahertz

mg: miligrama

mL: mililitro

MO: radiação micro-ondas

ng: nanograma

mm: milímetro

nm: nanometro

Na_2CO_3 : carbonato de sódio

NTP: *National Toxicology Program*

$\cdot OH$: radical hidroxila

$\cdot OOH$: radical hidroperoxila

$\cdot OOR$: radical peroxila

$\cdot O^{-2}$: superóxido

O_3 : ozônio

pH: potencial de Hidrogênio

POA: Processo Oxidativo Avançado

POAs: Processos Oxidativos Avançados

rpm: rotações por minuto

$SO_4^{\cdot-}$: radical sulfato

TGA: ácido tioglicólico

[TGA]: concentração de ácido tioglicólico

T: temperatura em °C

Ti: elemento titânio

TiO_2 : dióxido de titânio

TOC: *Total Organic Carbon*

US: ultrassom

UV: Radiação ultravioleta

UVC: Radiação ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm

VO_3^+ : cátion peroxovanádio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Bisfenol A	15
2.1.1 Propriedades físicas e químicas do BPA	17
2.1.2 Obtenção industrial do BPA	18
2.1.3 Toxicidade	20
2.1.4 Formas de tratamento do BPA.....	24
2.2 Ácido Tioglicólico	25
2.3 Águas residuárias geradas nos processos industriais.....	26
2.4 Processos Oxidativos Avançados	28
2.4.1 Fenton	31
2.4.2 Foto-Fenton.....	33
2.4.3 Ozônio/ Radiação Ultravioleta	34
2.4.4 Peróxido de hidrogênio/ Radiação ultravioleta.....	37
2.4.5 Uso de micro-ondas combinada com POA.....	40
2.4.6 Outras metodologias	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Materiais	43
3.1.1 Reagentes	43
3.1.2 Água residuária sintética.....	44
3.1.3 Equipamentos	45
3.2 Métodos	45
3.2.1 Ensaio	46
3.2.2 Análises.....	47
3.3 Planejamento experimental.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Padrão da reação	52
4.2 Branco da reação.....	53
4.3 Influência do aumento da concentração de TGA no POA	54

4.4 Influência da temperatura (T) no POA	56
4.5 Influência da variação da concentração dos íons Fe ²⁺ no POA.....	58
4.6 Influência da variação da concentração do peróxido de hidrogênio no POA.....	59
4.7 Influência da radiação UV no POA	61
4.8 Influência da concentração do reagente de Fenton no POA.....	62
5 CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de poluentes provenientes de processos industriais é uma necessidade no mundo atual. Os efluentes industriais são originados de diversos processos de produção, sendo muitos altamente tóxicos e devendo ser tratados de forma adequada para evitar prejuízo ao ser humano e à natureza.

A produção, uso e disposição dos resíduos industriais dos processos químicos têm sido responsáveis por grande parte da contaminação do solo, água e ar em nosso planeta. Dos resíduos produzidos atualmente, menos de 0,5% são reciclados e somente 1% são incinerados (SERPONE et al., 2010).

Considerando que o consumo mundial, tanto de matérias primas quanto de bens de consumo, tem aumentado significativamente, acompanhando o crescimento da população e necessidades individuais e coletivas, faz-se necessário estudar novas formas de redução da poluição gerada pelo lançamento do efluente do processo de produção do bisfenol-A (BPA), que é considerado um poluente potencialmente carcinogênico e também um desregulador endócrino (VOM SAAL et al., 2012). O ácido tioglicólico (TGA) é um dos catalisadores empregados no processo de produção do BPA (JANSEN, 1949) e pode contaminar efluentes derivados de sua produção.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a degradação fotoquímica do bisfenol-A (BPA) na presença do reagente de Fenton em efluente aquoso simulado, empregando-se água destilada, na presença de TGA. O processo oxidativo avançado (POA) combinado com radiação ultravioleta (UVC, foto-Fenton) foi empregado neste estudo. Os seguintes parâmetros de processo foram avaliados: concentração de ácido tioglicólico ($[TGA]$), temperatura (T), concentração do íon Fe^{2+} ($[Fe^{2+}]$), concentração de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$) e incidência de luz ultravioleta (UV).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

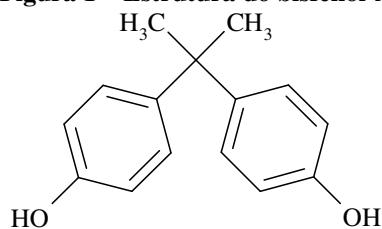
Nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos da pesquisa envolvida no desenvolvimento do trabalho.

2.1 Bisfenol A

O bisfenol-A (BPA) é um composto da classe dos bisfenóis: compostos que consistem de dois núcleos fenólicos ligados por uma ponte de hidrocarboneto (GERHARTZ et al., 1986). Desde o final dos anos 30, a importância dos bisfenóis tem aumentado significativamente com o crescimento da indústria de polímeros. Os bisfenóis são usados como intermediários de termoplásticos, termorrígidos e como matéria prima de resinas, além do uso como antioxidante para as indústrias de borracha e plásticos. O derivado bromado do bisfenol-A tem uso como aditivo retardante de chama em materiais poliméricos (GERHARTZ et al., 1986).

O BPA, cuja nomenclatura oficial é 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano ou 4,4'-isopropilidenodifenol, CAS 80-05-7 (IUPAC, 1997; UMAR et al., 2013), é um composto orgânico sintetizado pela condensação de dois grupos fenóis e uma molécula de acetona. Sua estrutura é mostrada na figura 1.

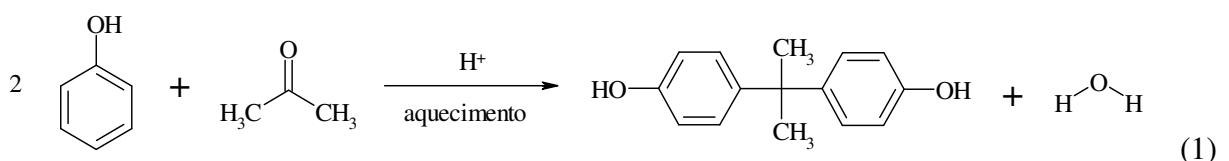
Figura 1 – Estrutura do bisfenol-A



Segundo Torres et al. (2008), o composto BPA é uma substância química muito utilizada na indústria como monômero para a produção de resinas epóxi e policarbonato,

podendo ser liberado para o ambiente por meio de lixiviação de garrafas plásticas, embalagens, de rejeitos em aterros, papéis e plásticos. Devido ao seu grande consumo e efeitos adversos à saúde do homem e dos animais, ele é um dos xenobióticos que tem gerado o maior grau de interesse e controvérsias da década (HUANG et al., 2012).

De acordo com Gerhartz et al. (1986), o BPA foi sintetizado e descrito pela primeira vez em 1891 por A. Dianin e é o composto mais importante da série dos bisfenóis. É obtido industrialmente através da reação entre o fenol e a acetona na presença de ácidos fortes como o sulfúrico e o ácido tioglicólico (TGA) como catalisadores (JANSEN, 1949), equação (1).



Sendo de extrema importância na indústria química, o BPA foi primeiramente utilizado como intermediário da produção de policarbonatos, que se iniciou nos anos 50, de resinas epóxi, desde 1945, e também de resinas insaturadas de poliestireno. Hoje o BPA está relacionado ao processo de fabricação de diversos tipos de produtos: CDs e DVDs, equipamentos eletrônicos, automóveis, na vitrificação de construções, em equipamentos de segurança, como retardante de chama, em adesivos, em objetos utilizados em medicina e em odontologia, em utensílios de cozinha, em mamadeiras e embalagens para alimentos. A resina epóxi também é utilizada como revestimento interno das latas metálicas dos alimentos e bebidas. Os brinquedos infantis também podem conter BPA, sendo usado também como aditivo em outros tipos de plásticos (HUANG et al., 2012; ADAMAKIS et al., 2013). Matsushima et al. (2013) destacam também o uso de BPA na produção de brinquedos, tubulações de água, lentes de óculos, equipamentos médicos e mangueiras de uso hospitalar.

Os dados referentes à produção mundial de BPA atualmente são escassos, porém informações coletadas por alguns pesquisadores, como Vandenberg et al. (2007) e Adamakis et al. (2013), deixam claro que devido a grande variedade de usos do BPA, e consequentemente, para suprir sua demanda, ele é sintetizado hoje em grandes quantidades: em 2006 eram cerca de 3,7 milhões de toneladas métricas por ano e em 2010 este número

passou aos 5,0 milhões de toneladas métricas por ano em todo o mundo (HUANG et al., 2012). A tabela 1 mostra a capacidade anual de produção de BPA em 2008 de alguns países.

Tabela 1 – Capacidade mundial de produção de BPA

País/ Região	Capacidade de produção (10 ³ ton)	%
EUA	1075	22,9
Brasil	27	0,6
Bélgica	220	4,7
Alemanha	456	9,7
Holanda	410	8,7
Espanha	280	6,0
Rússia	165	3,5
Tchecoslováquia	8,5	0,2
Polônia	12	0,3
China continental	167	3,6
Taiwan	615	13,1
Japão	611	13,0
Coréia do Sul	260	5,5
Singapura	230	4,9
Tailândia	160	3,4
Total	4696,5	100

FONTE: Jiao et al., 2008 *apud* Huang et al., 2012.

O BPA pode ser liberado ao meio ambiente quando presente em águas resíduárias de processos de sua fabricação e em lodos “tratados” quando o processo biológico não for capaz de eliminá-lo. A concentração de BPA encontrada em águas resíduárias é da ordem de $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (SEYHI et al., 2013; UMAR et al., 2013).

2.1.1 Propriedades físicas e químicas do BPA

O BPA é um composto sólido em temperatura ambiente, de coloração branca e inodoro. Possui solubilidade baixa em água. A solubilidade em solventes orgânicos é

determinada pela presença de ramificações com forças intermoleculares semelhantes. Algumas das propriedades do BPA são mostradas na tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do BPA

Solubilidade [g.(100 mL) ⁻¹ de solvente a 25 °C]	
em	
Metanol	800
Acetona	660
Água	0,07
Calor de fusão	91 J/g
Ponto de <i>flash</i>	138 °C
Ponto de fusão	158 °C
Temperatura de ignição	520 °C

FONTE: Gerhartz et al., 1986.

O BPA é prontamente solúvel em meios polares, como álcoois e éteres, diferentemente dos demais bisfenóis com grandes cadeias alifáticas, por exemplo, que são solúveis apenas em hidrocarbonetos alifáticos e aril-alifáticos. O ponto de ebulição dos bisfenóis é muito alto devido ao tamanho da molécula e também devido a sua polaridade. Por este motivo, bisfenóis não são destilados (GERHARTZ et al., 1986).

Baixa pressão de vapor, solubilidade moderada em água e baixa volatilidade são consideradas propriedades importantes sob o ponto de vista industrial, o que torna o uso do BPA muito atrativo e interessante (HUANG et al., 2012).

2.1.2 Obtenção industrial do BPA

De acordo com Gerhartz et al. (1986), existem muitos processos para obtenção de BPA através de síntese industrial. O ácido clorídrico (HCl) e os poliestirenos sulfatados com ligações cruzadas são usados como catalisadores na síntese do BPA. Os poliestirenos sulfatados apresentam a vantagem de poderem ser acondicionados em leito fixo por onde o meio reacional é direcionado. A reação da acetona com o fenol acontece entre 50 e 90 °C e a

proporção molar entre eles é 15:1. O BPA é obtido por cristalização da reação de 1 mol de fenol na presença de HCl, que é separado por destilação ou neutralização. O uso de resinas trocadoras de íons é preferido ao HCl pois são menos corrosivas. O rendimento da reação fica em torno de 80 a 95 %.

O registro mais antigo relacionado ao BPA compreende um relato em que uma molécula semelhante a do BPA (dietiletibestrol – DES) foi sintetizada por Dodds et al em 1938. Por tal feito, ele recebeu o prêmio Nobel naquele ano (VOM SAAL e PONZI, 2012). Quanto especificamente ao processo de obtenção industrial do BPA na presença de TGA como catalisador, uma das referências mais antigas data de 1949, quando Jansen, em seu trabalho na *The B. F. Goodrich Company*.

Além do BPA, outros bisfenóis, com propriedades análogas, podem ser obtidos pela condensação de uma cetona ou aldeído com fenóis com alguma variação no derivado da carbonila ou em seus substituintes do anel aromático. Muitos compostos com estrutura semelhante à do BPA ($\text{OH-Ar-CH}_2\text{-Ar-OH}$) podem ser obtidos dessa forma (cerca de 28746 compostos), porém ainda apresentam elevadíssimo custo para uso industrial, além de sua toxicidade completamente desconhecida. Destes, apenas 1010 estão disponíveis comercialmente, como o bisfenol-F (BPF) (bis(4-hidroxifenil)-metano), como pode ser visto na figura 2, que vem sendo bastante utilizado, devido a sua baixa viscosidade e melhor resistência aos solventes. O bisfenol-S (BPS) (4,4-dihidroxi-fenilsulfona), figura 3, também pode ser usado como monômero na indústria de polímeros. É de conhecimento atual que ambos têm propriedades estrogênicas (GEENS et al., 2012).

Figura 2 – Estrutura do bisfenol-F

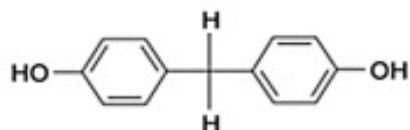
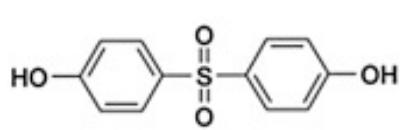


Figura 3 – Estrutura do bisfenol-S



2.1.3 Toxicidade

O BPA foi classificado como substância tóxica para o sistema reprodutor, de categoria 3, e como de risco para a fertilidade humana, de acordo com INSERM (2010) *apud* Geens et al. (2012). O primeiro estudo do risco associado ao BPA foi publicado em 2006 pela *European Food Safety Authority* (EFSA), baseado apenas na exposição gerada pelos produtos alimentícios. Os autores afirmam que é necessário que sejam realizados outros estudos, que contemplem também as fontes de contaminação não alimentícias, como polímeros, pós, papel térmico, papeis reciclados, materiais de uso médico e odontológico e brinquedos.

A exposição ao BPA pelos seres humanos se dá através do uso diverso dos produtos de consumo citados no item 2.1. É importante salientar que esses produtos permitem que pequenas quantidades de BPA permaneçam em contato com os seres humanos por um longo período. Também pode ser citado que a água que contenha traços de BPA proveniente de aquíferos em locais contendo contaminação por substâncias químicas que incluem o BPA.

Segundo Katsumata et al. (2004) é de conhecimento geral que o BPA tem atividade estrogênica para os seres humanos, sendo considerado assim um desregulador endócrino. Um desregulador endócrino altera a regulação hormonal dos seres vivos e, consequentemente, causa efeitos variados em organismos saudáveis, tanto em seres humanos quanto em espécies aquáticas e outras (SEYHI et al., 2013).

São também considerados desreguladores endócrinos compostos químicos orgânicos, como ftalatos, bisfenóis, alquilfenóis (surfactantes), pesticidas, dioxinas e furanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, retardantes de chama bromados, esteroides sintéticos, hormônios naturais e metais pesados (UMAR et al., 2013).

Mohapatra et al. (2010) reportaram que pequenas concentrações de BPA podem ser responsáveis pela proliferação das células cancerígenas de próstata, distúrbios cardiovasculares, diabetes tipo 2, entre outros, na população americana.

Os riscos em potencial associados ao BPA incluem efeitos sobre a reprodução e o desenvolvimento humano, além de efeitos ao sistema nervoso central e a saúde em geral dos

seres vivos, de acordo com testes realizados em cobaias como ratos e ratazanas (VOM SAAL et al., 2005; MATSUSHIMA et al., 2013).

Como observado por Mohapatra et al. (2010), devido ao fato de o BPA ser uma substância tóxica, o estudo de seus efeitos toxicológicos tem extrema importância já que pode alterar o desenvolvimento nos seres humanos. Há pouco tempo foram descobertos outros possíveis efeitos do BPA, como potencial carcinogênico, mutagênico e alergênico, especialmente em seres humanos. O BPA foi classificado oficialmente como uma substância desreguladora endócrina pela EPA (*Environmental Protection Agency*) dos Estados Unidos (ZHANG et al., 2011).

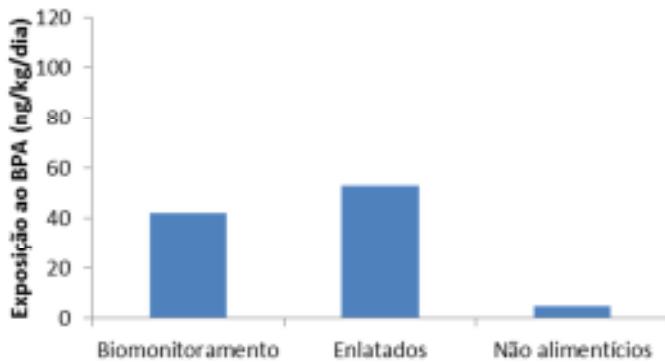
Também nos Estados Unidos, após revisão dos dados levantados até o momento, o Programa Nacional de Toxicologia, *National Toxicology Program*, (NTP) declarou reais os efeitos provocados pelo BPA no sistema neurológico, comportamental e na próstata de fetos humanos e em crianças cujos pais estiveram expostos ao BPA. No Canadá, mamadeiras de policarbonato contendo BPA são proibidas, no intuito de proteger bebês e crianças dos efeitos do BPA (MATSUSHIMA et al., 2013). É preocupante também que o BPA esteja sendo usado como antioxidante em cosméticos e alimentos (HUANG et al., 2012).

Adamakis et al. (2013) alertam para o fato de que os consumidores estão sujeitos aos perigos potenciais associados ao BPA devido ao contato dos alimentos e bebidas com embalagens fabricadas com materiais que contém esta substância. Neste caso as cadeias poliméricas podem sofrer hidrólise, liberando assim a molécula de BPA e contaminando o alimento a partir do material da embalagem.

Geens et al. (2012) também identificaram outras possibilidades de contato dos seres humanos com o BPA em embalagens diversas, tanto de produtos alimentícios, quanto dos chamados “produtos não alimentícios”. A molécula de BPA foi encontrada em amostras de embalagens de vidro, plástico, papel simples e laminado com polietileno (Tetra Pak[®]), inclusive. Os autores afirmam que o maior período de exposição ao BPA pode ocorrer nos seis primeiros meses de vida, quando a criança pode ser alimentada exclusivamente através de mamadeiras de policarbonato que apresentam a molécula de BPA em sua composição como monômero. Uma estimativa da exposição ao BPA pode ser observada na figura 4. O gráfico

apresenta a exposição avaliada de três formas diferentes: calculada com dados de biomonitoramento, analisados os produtos alimentícios enlatados e não alimentícios.

Figura 4 – Comparação entre a exposição ao BPA calculada com dados de biomonitoramento e a exposição avaliada de fontes alimentícias (enlatados) e não alimentícios (adaptado de Geens et al., 2012)



Além desses, também são citadas as poeiras derivadas de produtos de consumo utilizados em casa ou no escritório, como cola de pisos laminados, adesivos, tintas, equipamentos eletrônicos e placas de circuito impresso. Elevadas concentrações de BPA foram encontradas analisando-se laboratórios e escritórios, devido ao fato de que existe um grande número de aparelhos eletrônicos nestes locais. Os papéis térmicos, utilizados para impressão de cupons fiscais e de operações com cartões, por exemplo, também podem ser fonte de contato com o BPA, tanto pelo uso de BPA em sua matriz, quanto pelo uso eventual de papel reciclado para produção do papel térmico (efeito cumulativo da concentração do BPA). Em alguns países como Dinamarca, Suíça, Suécia, Estados Unidos o BPA foi detectado em papéis térmicos. Em 2001, o Japão removeu o BPA do processo de produção de papéis térmicos e, desde então, o mesmo não foi detectado (GEENS et al., 2012).

Estudos de vom Saal et al. (2012), indicam que o contato de gestantes e lactantes, além das crianças de um modo geral, com o BPA, através do uso de produtos feitos com ou de plásticos que contenham a respectiva molécula, promove a obesidade, tanto infantil quanto adulta, devido a alteração desencadeada no sistema endócrino.

Lee et al. (2014) também encontraram uma relação entre a exposição de gestantes ao BPA e a saúde de seus filhos após o nascimento na Coréia do Sul. A média geométrica da

concentração de BPA encontrada na urina das 757 gestantes que participaram do estudo foi de $1,29 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os valores de BPA encontrados foram maiores em mulheres com maior nível de renda, além de que os bebês que nasceram com maior massa foram os do sexo feminino, de mães com elevados níveis de BPA durante a gravidez.

Recentemente o BPA também foi indicado como um dos agentes de risco para o aparecimento do câncer de mama em mulheres. Devido ao elevado crescimento dos casos de câncer de mama diagnosticados mundialmente, a preocupação da comunidade científica vem crescendo. Segundo Cestari e Almeida (2013), um estudo divulgado recentemente alerta a população quanto ao risco da exposição a compostos químicos através de ingestão de alimentos, poeira e, principalmente, inalação e uso de produtos para a pele. O contato com estas substâncias provocaria o desenvolvimento, em longo prazo, de cânceres de próstata, mama e tireoide. Parabenos, benzofenona e BPA são citados como substâncias realmente prejudiciais à saúde do ser humano. O BPA, presente também no revestimento interno de latas de bebidas e alimentos, foi proibido em diversos países, como China, Malásia, Costa Rica, Canadá e União Europeia, além de onze Estados norte-americanos, que o vetaram em objetos de uso infantil.

Uma das fontes de contaminação do BPA para os organismos vivos encontra-se nas plantas. Defensivos agrícolas utilizados atualmente podem conter BPA e contaminar a água após o processo de irrigação. Estudos recentes realizados com as plantas demonstram que elas são capazes de acumular BPA em suas estruturas e que algumas delas transformam o BPA para BPA glicosado mais ativo e fácil de ser metabolizado. Porém o mecanismo de atuação do BPA na toxicidade de plantas é desconhecido (ADAMAKIS et al., 2013).

Na República Checa, testes *in vitro* foram realizados com peixes das espécies *Acipenser ruthenus* e *Carassius auratus L.* no intuito de verificar os efeitos da exposição do BPA quanto aos parâmetros de estresse oxidativo, integridade do DNA e quantidade de ATP intracelular. Os peixes foram expostos a concentrações de BPA possíveis de ocorrer na natureza por um período de 2 horas. Os resultados demonstram que houve queda significante na mobilidade e velocidade dos espermatozoides em concentração de BPA em $2,5\text{-}10 \mu\text{g.L}^{-1}$, além de efeitos sobre a testosterona, confirmado que o BPA induz os peixes ao chamado estresse oxidativo, implicando na redução da qualidade do esperma (HATEF et al., 2012; HULAK et al. 2013).

Alguns estudos toxicológicos realizados com testes *in vivo* realizados no Japão com camundongos, em alguns casos com fêmeas gestantes, demonstraram que a presença de BPA induz a alterações do sistema reprodutor, tanto feminino quanto masculino, agindo sobre os marcadores das células dos testículos e dos ovários (AOKI e TAKADA, 2012; NAKAMURA et al., 2012).

2.1.4 Formas de tratamento do BPA

O efluente industrial que contém BPA pode ser uma importante fonte de contaminação dos corpos d’água. Por esta razão sua remoção é de extrema importância para conservação do meio ambiente. Segundo Katsumata (2004), parte do BPA presente no efluente é degradada pela ação dos micro-organismos presentes no meio, porém esta quantidade é insuficiente e os processos inteiramente biológicos demandam muito tempo para remover o BPA presente em elevadas concentrações.

Os métodos para remoção das substâncias consideradas desreguladores endócrinos da água podem ser classificados em três categorias: remoção física, tratamento biológico e processos oxidativos avançados (POAs) (LIU et al., 2011; UMAR et al., 2013).

Seyhi et al. (2013) levantaram as técnicas que são utilizadas para tratamento do BPA, dentre elas a oxidação química, a oxidação biológica, a adsorção, a filtração por membrana e os processos oxidativos avançados (POAs). Dentre os métodos atuais de remoção de BPA dos efluentes industriais, destacam-se os tratamentos físico-químicos como: oxidação photocatalítica, foto-Fenton, aplicação de ultrassom (US), muitas vezes combinados com íons ferrosos e ozônio (MOHAPATRA et al., 2011a).

Frontis et al. (2011) estudaram a degradação do BPA em meio aquoso empregando filmes de Ti/TiO₂ (TiO₂ anatase:rutilo, 75:25) irradiados com luz solar simulada na presença de corrente elétrica. Os resultados obtidos demonstraram que o método é viável, porém com algumas restrições, pois a presença de outras espécies no meio reacional pode impedir a

degradação do BPA. O uso de energia elétrica também é um fator negativo para utilização do método, visto que atualmente tem-se por objetivo desenvolver processos cada vez mais sustentáveis.

Seyhi et al. (2013) estudaram o processo de remoção de BPA que consiste em utilizar um biorreator de membrana microporosa. Os resultados indicam que mais de 99 % do contaminante foi removido do efluente sintético. O BPA foi muito bem adsorvido na membrana, respeitando as isotermas de Langmuir e Freundlich e o modelo cinético obedecido foi o de primeira ordem.

Sánchez-Polo et al. (2013) compararam a fotodegradação do BPA em fase aquosa por quatro formas diferentes baseadas no uso da radiação UV (somente UV, UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ e UV/Na₂CO₃). Os resultados demonstraram que a radiação UV sozinha não remove com elevada eficiência o BPA do meio e a adição dos chamados radicais promotores no meio, como 'OH, SO₄⁻ e CO₃²⁻/HCO₃⁻', é essencial. A toxicidade dos produtos formados demonstrou ser maior nos sistemas UV/H₂O₂ e UV/Na₂CO₃ e menor no sistema UV/K₂S₂O₈.

O uso de processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento do BPA é recente considerando a diversidade de formas de tratamento propostas. Seu princípio consiste na formação de radicais hidroxilas ('OH) que reagem com BPA na presença de catalisador e radiação de forma mais eficiente em termos de remoção do que os processos anteriormente usados (LIU et al., 2011).

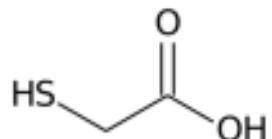
O conceito de POA, bem como o detalhamento dos processos comumente utilizados, serão abordados no item 2.4.

2.2 Ácido Tioglicólico

O ácido tioglicólico (TGA), também conhecido como ácido mercaptoacético, possui fórmula molecular C₂H₄O₂S, massa molecular 92,12 g.mol⁻¹. Sua composição centesimal é C 26,08 %, H 4,38 %, O 34,74 %, S 34,81 %. É preparado pela reação entre

hidrogenossulfeto de sódio e o cloro-acetato de sódio ou pela eletrólise do ácido dioglicólico (BUDAVARI et al., 1996). Sua estrutura é mostrada na figura 5.

Figura 5 – Estrutura do ácido tioglicólico



O TGA é um líquido tóxico por inalação, por ingestão e em contato com a pele (ILO, 1998), com odor forte e desagradável. Com relação à interação com outros compostos, o TGA é rapidamente oxidado pelo ar e é miscível em água, éter, álcool, clorofórmio, benzeno e outros solventes orgânicos (BUDAVARI et al., 1996).

Dentre seus principais usos podem ser comentados: reagente sensível para íons de ferro, molibdênio, prata e estanho; fabricação de tioglicolatos. Os sais de sódio e de amônio são comumente utilizados como congelantes e o sal de cálcio como depilatório. O sal de sódio também é usado como bactericida (BUDAVARI et al., 1996).

O ácido tioglicólico no processo de síntese do BPA tem o papel de catalisar a reação entre o fenol e a cetona. Apresenta excelente desempenho, pois a seletividade do processo fica em torno de 90 % com conversão de 90 a 100 % da acetona. Interações microscópicas entre o ácido protonado e o grupo tiol são imprescindíveis para o bom rendimento da catálise. A ativação da cetona por um ácido forte, com o TGA, é essencial para a primeira etapa da condensação e a presença do grupo tiol aumenta a atividade e a seletividade. Porém o uso de resina catalisada com esta substância é limitado, devido a sua estabilidade térmica limitada (SHIMIZU et al., 2010).

2.3 Águas residuárias geradas nos processos industriais

Atualmente uma das maiores origens de contaminação das águas são os vazamentos acidentais nos cursos d'água que acabam também atingindo o solo, como resultado de algum descontrole dos processos industriais. A disposição de substâncias tóxicas, resíduos, solventes

e outros poluentes, estão dentre as maiores preocupações das indústrias e dos estabelecimentos comerciais. Como exemplo pode-se citar a enorme quantidade de fosfato que é despejada nos rios como resultado do uso de detergentes em processos de lavagem de tecidos (SERPONE et al., 2010).

O contato dos efluentes industriais tratados, que contenham certa quantidade de substâncias químicas permitida pela lei, com os corpos d'água podem gerar compostos ainda mais perigosos que ficarão disponíveis no meio. As práticas na agricultura, por exemplo, contribuem para este problema quando pesticidas, herbicidas e fertilizantes são despejados nos rios devido ao seu próprio consumo usual. A utilização de detergentes domésticos, desinfecção de piscinas com produtos químicos a base de cloro em contato com estes produtos podem formar compostos potencialmente carcinogênicos, como clorofórmio e outros tri-halometanos, ácido haloacético e haloacetonitrila (SERPONE et al., 2010).

Em qualquer processo de tratamento de poluentes de águas residuárias, o uso de matérias primas alternativas, de novos processos e tecnologias têm sido considerados com o objetivo de minimizar a quantidade de resíduos finais resultantes do processo e, principalmente, da toxicidade do efluente. Alguns meios clássicos de tratamento de águas residuárias, que não utilizam tecnologia fotoquímica, são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Meios clássicos de tratamento por processos químicos e físico-químicos para águas residuárias

Processos clássicos de tratamento para		Substâncias em Soluções verdadeiras	Processo Químico
Substâncias em dispersão			
Flocação	Separação		Troca iônica
Ultrafiltração	Evaporação		Precipitação
Eletroforese	Osmose reversa		Hidrolise
	Eletrodiálise		Neutralização
	Adsorção		Oxidação
Extração	Extração		Incineração
			Redução eletrolítica

FONTE: Serpone et al., 2010.

Ao observar a tabela 3, podem-se identificar processos físico-químicos convencionais que possuem inconvenientes quanto à remoção do poluente. Por exemplo, nos processos de

separação é possível remover os compostos orgânicos voláteis (COV), porém eles devem ser descarregados em outro local diferente do de origem. Outro exemplo a ser citado é a osmose reversa, que tem em seu resíduo uma grande quantidade de compostos químicos em elevadas concentrações, que necessitam de posterior tratamento.

Dependendo da complexidade da mistura dos poluentes, pode ser necessária uma combinação de processos físico-químicos convencionais para obtenção de um tratamento um pouco mais eficiente. Utilizar os métodos convencionais consiste em levar o problema para um novo local, na forma de resíduo. Por exemplo, sistemas de extração de COV retiram estes compostos do ambiente de trabalho, para então descarta-los na atmosfera (SERPONE et al., 2010).

O BPA é encontrado, principalmente, nas águas residuárias dos processos das indústrias de plásticos (UMAR et al., 2013).

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são muito eficientes e considerados uma das metodologias inovadoras para promover a rápida oxidação e/ou degradação de muitos compostos orgânicos e substâncias inorgânicas. Nos últimos anos, estes métodos surgiram como potenciais alternativos para transformar poluentes orgânicos em substâncias não tóxicas. Os principais POAs amplamente adotados incluem fotodegradação, Fenton, foto-Fenton, fotólise, fotocatálise, aplicação de ultrassom e ozonização (O_3), ou a combinação entre eles. Seu princípio está baseado na geração de radicais livres, especialmente radicais hidroxilos ($\cdot OH$) (OLLER et al., 2011; UMAR et al., 2013). Produtos derivados do petróleo, solventes orgânicos e compostos aromáticos, como tolueno, benzeno e fenóis, podem ser removidos com o uso de POA (TANG, 2004).

Para que ocorra o POA é necessário que estejam presentes no meio reacional agentes oxidantes e catalisadores. Como agentes oxidantes comumente utilizados nestes processos, podem ser citados o oxigênio, o peróxido de hidrogênio e o ozônio. E como catalisadores são usados o ultrassom (US), os fôtons e os metais de transição (TANG, 2004).

Quanto ao mecanismo de reação, uma vez gerados os radicais 'OH, estes sofrem reações em cadeia de diversos modos dependendo da estrutura do contaminante orgânico. Hidrocarbonetos são suscetíveis à abstração de átomos de hidrogênio formando radicais na cadeia carbônica que se ligam ao oxigênio molecular dissolvido formando radicais peroxyla ('OOR) que continuam sofrendo reações de oxidação em cadeia podendo, em casos fortuitos, ser transformados completamente em dióxido de carbono (CO_2) ao final do processo. Compostos orgânicos contendo ligações π sofrem reações de adição eletrofílica ou de substituição eletrofílica, gerando radicais orgânicos. Pode haver também processos de transferência de elétrons em alguns casos (TANG, 2004).

Os radicais 'OH são agentes oxidantes fortes, com um potencial de oxidação de 2,33 V, que promovem reação rápida e não-seletiva com muitos solutos orgânicos e inorgânicos. Ao contrário dos processos físico-químicos convencionais, os POAs proporcionam velocidades de reação maiores e ao mesmo tempo são efetivos na remoção de vários compostos orgânicos presentes nas águas naturais e residuárias (REMYA & LIN, 2011). A velocidade de degradação dos compostos orgânicos através de POA é maior quando comparada com a velocidade dos métodos convencionais devido à alta reatividade do radical 'OH gerado durante o processo, tabela 4 (TANG, 2004).

Tabela 4 – Constantes de velocidade para o ataque do radical 'OH em compostos aromáticos

Compostos Aromáticos	Constante de velocidade ($10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Fenol (pH 6 a 9)	1400
Fluorbenzeno	1000
Bisfenol	950
Fenilmetanol	840
Benzeno	780
Estireno (etenilbenzeno)	600
Clorobenzeno	550
Iodobenzeno	500
Ácido Benzóico (pH = 3)	430
Nitrobenzeno	390
Tolueno	300

FONTE: Buxton, 1988 *apud* Tang, 2004, p. 513.

A tabela 5 apresenta uma comparação dos custos dos principais processos físico-químicos utilizados com o POA. Os dados contidos na referida tabela demonstram que o POA possui custo competitivo quando comparado aos demais tratamentos físico-químicos utilizados atualmente.

Tabela 5 – Custo por tonelada dos principais tratamentos físico-químicos utilizados atualmente

Tratamento FQ	Custo por tonelada por tratamento
Adsorção por carbono ativado	US\$ 0,32 a US\$ 1,70
Lavagem do solo	~ US\$ 170,00
Dessorção térmica	US\$ 40,00 a US\$ 300,00
Desalogação a alta temperatura	US\$ 200,00 a US\$ 500,00
Incineração simples	US\$ 200,00 a US\$ 1.000,00
Incineração de solo contendo dioxinas	US\$ 1.500,00 a US\$ 6.000,00
Processos Oxidativos Avançados (POA)	US\$ 0,03 a US\$ 1,70

FONTE: Tang, 2004

Sánchez-Pérez et al. (2013) reforçam que os POAs são muito viáveis desde que sejam aplicados com eficácia para remoção de contaminantes orgânicos usando UV visível como fonte de energia. Por outro lado, devem ser analisados também alguns pontos como: o fato de que POAs podem formar produtos indesejáveis durante o processo, visto que os mecanismos

de reação são pouco conhecidos; os tempos de reação que podem ser relativamente longos; bem como os custos do processo, que podem ser elevados; e a necessidade do emprego de mão de obra especializada.

2.4.1 Fenton

O processo Fenton utiliza como reagentes íons de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio. O Fe^{3+} resultante age como catalisador, decompondo o peróxido e regenerando o Fe^{2+} novamente (equação 2). O melhor rendimento é obtido utilizando-se pH entre 3 e 5 (SERPONE et al., 2010). Os valores baixos de pH no início do processo também foram indicados por Liu et al. (2011), demonstrando que estes valores contribuem para aceleração da remoção do BPA através da reação de Fenton.



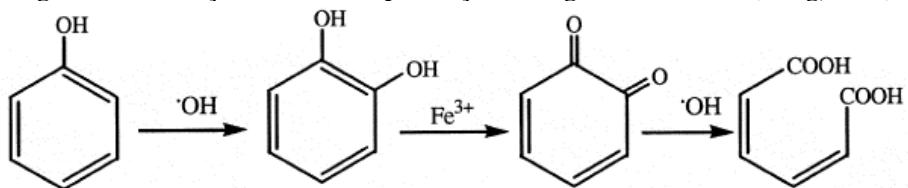
O estudo sobre a mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro começou com o próprio Henry John Horstman Fenton que, em 1881, publicou o comportamento deste reagente de significativas propriedades oxidantes. Então a mistura passou a ser conhecida como reagente de Fenton, onde um mol de Fe^{2+} decompõe 24 mols de peróxido de hidrogênio, em soluções concentradas (TANG, 2004).

Diversos modelos cinéticos para a reação de Fenton foram propostos. Mecanismos de reação em cadeia foram propostos por Merz e Waters (1947). Barb et al. (1951) elaboraram mecanismo de reação envolvendo sequências de reações radicalares com íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio. Kremer e Stein (1963 e 1959) apresentaram mecanismo de reação envolvendo complexos com íons ferrosos, dentre outros.

Segundo Tang (2004), resíduos contendo fenóis podem ser tratados em certas condições com o reagente de Fenton. Uma proposta para a reação de oxidação do fenol pelo reagente de Fenton é mostrada na figura 6. As condições necessárias podem ser otimizadas quando envolverem o uso de 1 mol de sal de ferro II para cada 3 mols de peróxido de

hidrogênio, por cada mol de fenol presente no meio reacional. A faixa ótima de pH compreende o intervalo de 3 a 4, e também é fator determinante para obtenção de altos índices de degradação do fenol na reação de Fenton.

Figura 6 – Oxidação do fenol na presença do reagente de Fenton (Tang, 2004)



A manutenção do pH em torno de 3 durante toda reação evita a precipitação do hidróxido de ferro no meio (MOHAPATRA et al., 2011a).

O processo de Fenton pode ser usado sozinho ou combinado com outros processos para tratamentos dos resíduos industriais. Dentre as principais aplicações do processo Fenton, podem ser citados tratamentos de especialidades químicas e águas de processo, refinarias e terminais de combustíveis, remoção de metais, limpeza de águas subterrâneas e remediação de áreas poluídas. Pelo fato de a faixa ótima de pH para a reação ser ácida (entre 2 e 4), se faz necessária a neutralização do meio pós tratamento, bem como a remoção dos íons de ferro II e III que podem estar presentes no meio ao final do processo (TANG, 2004).

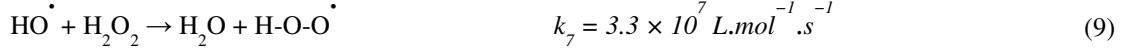
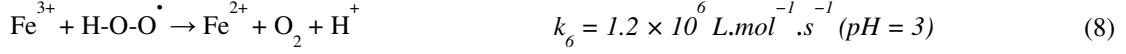
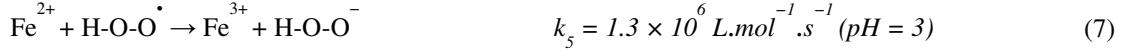
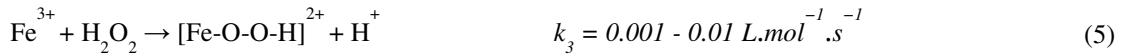
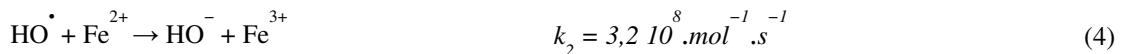
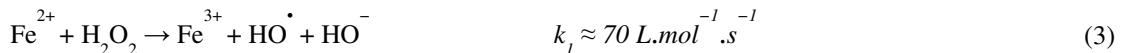
Mohapatra et al. (2011b) utilizaram a reação de Fenton como pré-tratamento do BPA presente em um efluente industrial real, para que, então, a solução fosse tratada por processo de remoção biológico. Os resultados obtidos demonstraram que esta combinação promove a remoção do BPA do meio reacional satisfatoriamente (em até 78,9 %).

A aplicação do processo de Fenton para remoção dos compostos orgânicos de maneira geral deve ser proposta com cautela. A reação de Fenton implica em baixos rendimentos para os seguintes compostos orgânicos: ácido acético, acetona, tetracloreto de carbono, clorofórmio, ácido maleico, ácido malônico, cloreto de metileno, ácido oxálicos, n-parafinas, tetracloroetano e tricoloroetano (BIGDA, 1996 *apud* TANG, 2004).

2.4.2 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton consiste na irradiação UV ou visível durante a reação de Fenton. Neste processo a faixa ótima de pH é maior (1,2 a 7,4). Este tem se mostrado o método mais eficiente até o momento dentre os métodos de catálise homogênea (SERPONE et al., 2010).

O mecanismo completo da reação de foto-Fenton é descrito no conjunto de reações a seguir (TANG, 2004):

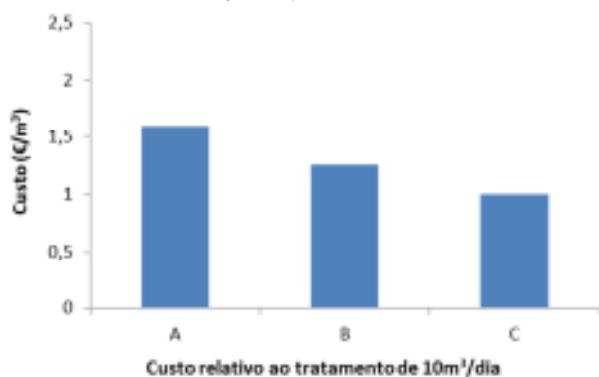


O peróxido é necessário para gerar os radicais hidroxila, equação (3), mas quando em excesso, pode ser prejudicial ao andamento da reação devido a formação de radicais hidroperoxila mais estáveis, equação (6). Pode-se observar na equação (7), que os íons Fe^{2+} são regenerados por meio de reação fotoquímica na presença dos radicais hidroperoxila.

Quanto a viabilidade econômica deste processo, Sánchez-Pérez et al. (2013) destacam que os mesmos são afetados particularmente pelas condições de operação e como cada variável do processo (concentração de peróxido de hidrogênio, superfície de contato entre as moléculas envolvidas e a energia fornecida) tem um efeito sobre o custo total variando em cada caso, principalmente em função da carga inicial de contaminante do meio. A figura 7

mostra a relação entre a concentração inicial de contaminante no meio e o custo do tratamento foto-Fenton.

Figura 7 – Relação entre a concentração inicial de COT e o custo do tratamento foto-Fenton (A 500, B 200, C 50 – mg.L⁻¹ de COT) (adaptado de Sánchez-Pérez et al., 2013)



2.4.3 Ozônio/ Radiação Ultravioleta

De acordo com Tang (2004), esta técnica, também conhecida como ozonização, é utilizada para tratamento dos efluentes provenientes das indústrias químicas, petroquímicas, de pesticidas e herbicidas. Este processo combina o uso de ozônio na presença de radiação ultravioleta (UV) para degradação dos compostos orgânicos presentes no meio reacional. A cinética desta reação é afetada por diversos fatores, como temperatura, pH, concentração inicial do poluente e do ozônio, intensidade da radiação UV e pressão parcial do ozônio.

O ozônio é um forte agente oxidante que tem se tornado muito comum na clarificação e desinfecção de águas e efluentes. Contaminantes orgânicos são oxidados através de reação direta com ozônio molecular ou indiretamente, com o radical hidroxila produzido pela decomposição do ozônio em condições alcalinas. A molécula de ozônio reage seletivamente com ligações dupla entre carbonos (C=C), com grupos funcionais hidroxila, metila e metoxila e ânions contendo nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre. Contudo, o radical hidroxila gerado no processo empregando ozônio é considerado não seletivo (UMAR et al., 2013).

O processo de ozonização é um tanto complexo, devido à alta instabilidade da molécula de ozônio em solução aquosa (TANG, 2004). São três as reações que efetivamente degradam os poluentes orgânicos presentes no meio reacional utilizando este processo que combina radiação UV na presença de ozônio (O_3): fotólise, ozonização e reações dos radicais $\cdot OH$, conforme pode ser observado nas reações que seguem.

Fotólise:



Ozonização:



Reações do radical hidroxila:



O O_3 pode também sofrer decomposição de acordo com as equações 16 e 17.



Segundo Serpone et al. (2010), tratando-se do processo O_3/UV , deve-se lembrar de que o ozônio é quimicamente instável em soluções aquosas neutras, se decompondo através de uma série de reações complexas que geram radicais hidroxilas em pequena concentração.

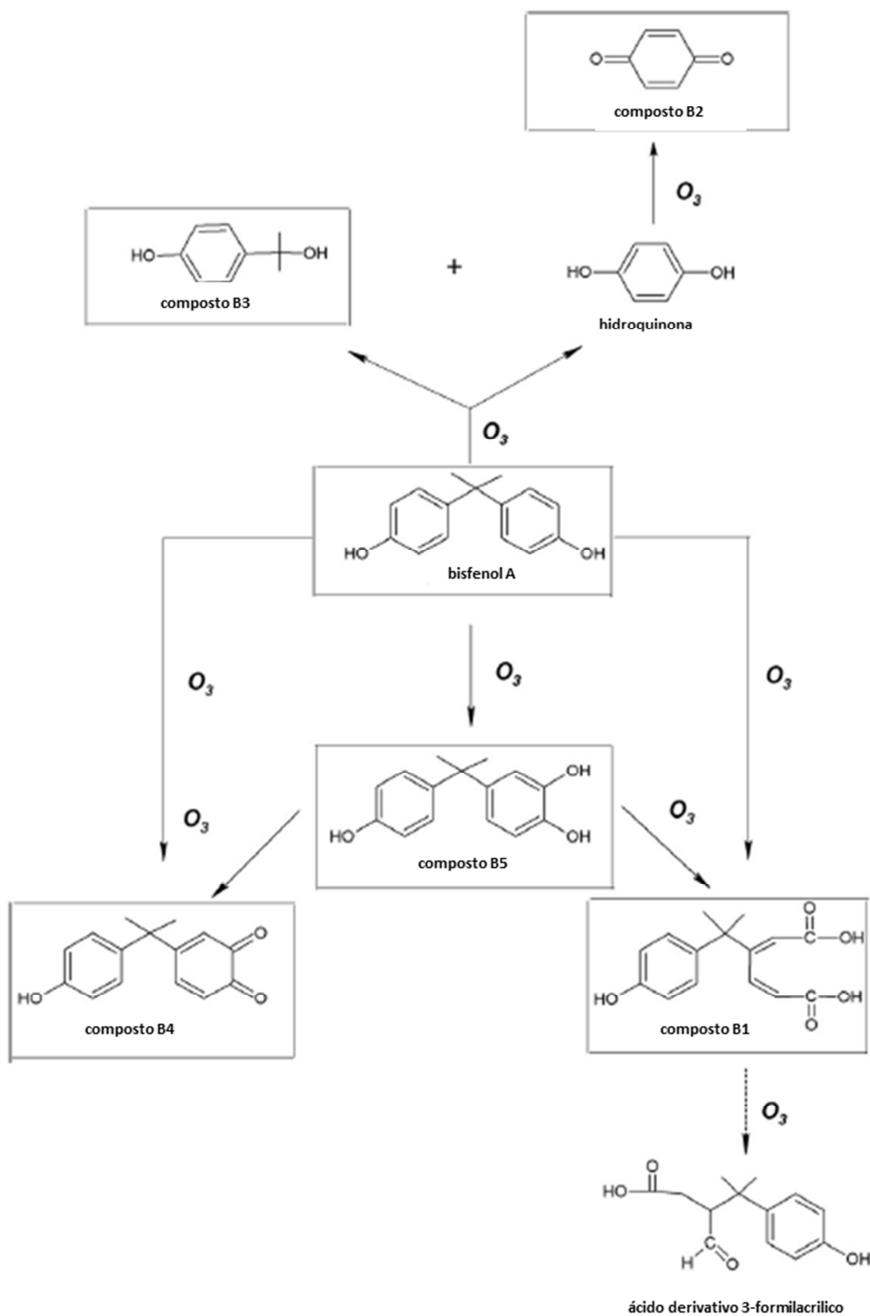
De acordo com Umar et al. (2013), a aplicação do ozônio apresenta elevada eficiência para degradação de vários contaminantes orgânicos, incluindo os desreguladores endócrinos, subprodutos presentes nos efluentes da indústria farmacêutica e de cosméticos. Também relatam o grande potencial de aplicação em escala industrial desta forma de tratamento devido à confiança do processo e custos operacionais compatíveis. Contudo lembram que ainda existe ausência de informação sobre quais subprodutos são gerados após o tratamento do BPA, principalmente no que diz respeito a sua toxicidade.

A eficiência na remoção do BPA do meio reacional utilizando o processo de ozonização é reduzida quando a concentração de BPA inicial é aumentada; Umar et al. (2013) observaram que a quantidade de BPA degradada por unidade de ozônio consumido é proporcional à concentração inicial de BPA, porém a eficiência continua sendo reduzida.

Alguns dos possíveis produtos e subprodutos, resultados do processo de ozonização do BPA, podem ser observados na figura 8, propostos por Umar et al. (2013).

Em resumo, o ozônio tem se mostrado efetivo na remoção do BPA tanto de águas naturais quanto de águas residuais, mesmo levando em consideração que vários destes estudos são realizados utilizando concentrações superiores às realmente encontradas na prática. Umar et al. (2013) afirmam que a faixa de concentração mais comum está em torno de $8,4 \cdot 10^{-3}$ a $9,1 \cdot 10^{-3}$ mg.L⁻¹ para as águas naturais e, para as residuais, em torno de $9 \cdot 10^{-5}$ a 0,5 mg.L⁻¹.

Figura 8 – Possíveis produtos e subprodutos resultados da ozonização do BPA (adaptado de Umar et al., 2013)



2.4.4 Peróxido de hidrogênio/ Radiação ultravioleta

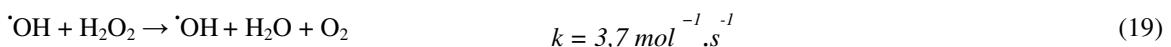
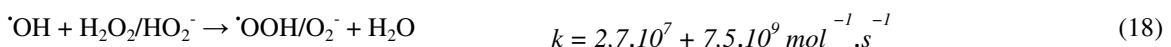
A radiação ultravioleta (UV), quando usada sem o peróxido de hidrogênio não é muito eficaz na degradação de compostos orgânicos. Quando é combinada com o peróxido de hidrogênio, o potencial para oxidação dos compostos orgânicos aumenta significativamente. A eficiência do processo que utiliza radiação UV depende da absorbância no comprimento de

onda especificado pelo substrato, do rendimento da fotólise, da presença de outras substâncias que absorvam radiação eletromagnética no mesmo comprimento de onda e da intensidade da radiação UV aplicada (TANG, 2004).

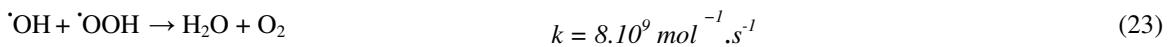
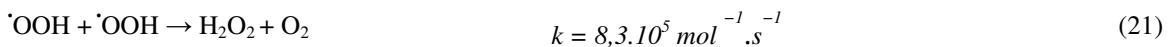
A combinação da radiação UV com o peróxido de hidrogênio pode decompor os contaminantes orgânicos tanto diretamente pela fotólise quanto indiretamente, pela geração dos radicais ·OH. Quando são utilizados comprimentos de onda iguais ou superiores a 254 nm, os radicais ·OH são os responsáveis pela iniciação das reações de oxidação. Eles reagem rapidamente e são agentes oxidantes muito fortes, capazes de degradar compostos orgânicos tanto pela hidroxilação quanto pela abstração de átomos de hidrogênio. A reação se dá em cadeia onde os radicais ·OH livres no meio continuam reagindo com os compostos orgânicos para gerarem os produtos finais, como dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e sais inorgânicos. Neste caso, a velocidade da reação é determinada pela energia necessária para promover a reação em questão e, em grande parte, pela concentração de peróxido de hidrogênio (TANG, 2004).

De acordo com Tang (2004), a maior capacidade de oxidação através de H₂O₂ e UV pode ser atribuída à formação de radicais ·OH, radicais peroxila (·OOH) e ânion superóxido (·O₂⁻), como pode ser observado nas reações seguintes.

Propagação:



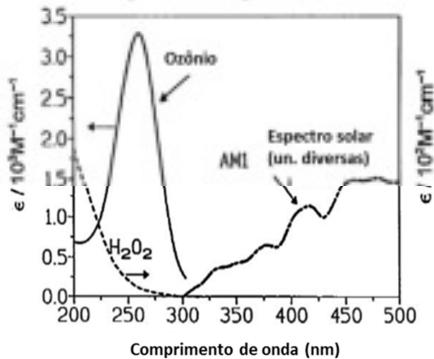
Terminação:



Serpone et al. (2010) relatam que o uso de radiação ultravioleta, combinada com o H₂O₂ produz radicais ·OH, porém este processo é menos eficiente que o processo utilizando

ozônio em substituição ao peróxido. Isto se deve ao fato que a absorção de UV é menor pelo peróxido quando comparada ao ozônio, como pode ser observado na figura 9.

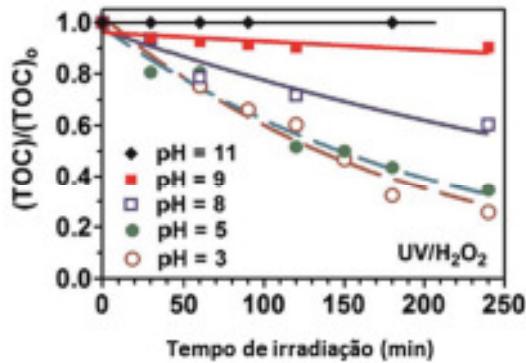
Figura 9 – Espectro de absorção do peróxido de hidrogênio e do ozônio em meio aquoso (Serpone et al., 2010)



Embora a estequiometria da reação de fotólise do peróxido de hidrogênio preveja a produção de dois radicais hidroxila por fóton absorvido, o rendimento quântico da formação do radical hidroxila nesta reação é de 0,5 em 254 nm devido a recombinação dos novos radicais formados durante a reação. Além disso, este processo apresenta algumas desvantagens em reatores com alta vazão, onde se tem pequenos tempos de residência para oxidação da substância orgânica em contato com os radicais gerados. Para melhor rendimento, seria necessária alta velocidade de geração de radicais hidroxilas livres no meio reacional.

Embora a formação de radicais ·OH na presença de UV/H₂O₂ seja teoricamente independente do pH e da temperatura, na prática, Serpone et al. (2010) observaram que existe influencia do pH (Figura 10). A quantidade de carbono orgânico total (COT) presente no meio também exerce influencia sobre a formação dos radicais no meio reacional.

Figura 10 – Dependência do pH na mineralização de COT (TOC) durante foto-oxidação através de processo UV/H₂O₂ (Serpone et al., 2010)



2.4.5 Uso de micro-ondas combinada com POA

A radiação micro-ondas (MO) é uma parte do espectro eletromagnético na frequência de 300 MHz a 300 GHz. Vem sendo usada para aquecimento desde 1937, contudo seu primeiro uso comercial, utilizando a frequência de 2,45 GHz foi introduzido em 1947. Desde então a radiação de micro-ondas foi aplicada em vários processos, como para aquecimento e em transformações químicas. A radiação de MO promove um rápido aquecimento do material, dependendo do fator de dissipação do mesmo, que é a razão entre o fator de perdas relativas (ϵ'') e a constante dielétrica do material (ϵ').

Os principais mecanismos de aquecimento promovidos pela radiação de MO são polarização dipolar, mecanismo de condução e polarização interfacial. A polarização dipolar resulta da inércia intermolecular, que é em grande parte responsável pelo aquecimento por MO observado (REMYA e LIN, 2011).

A técnica de MO também é muito utilizada para tratamento de água potável e de águas resíduárias e pode ser aplicada sozinha ou combinada com oxidantes ou catalisadores. As micro-ondas podem ainda ser aplicadas nos POA. Também foram desenvolvidos materiais absorvedores com grande área superficial e distribuição de porosidade elevada para degradação de poluentes orgânicos sob a ação de MO (REMYA e LIN, 2011).

Segundo Torres et al. (2008), o uso de POA sob a ação de MO para tratamento do BPA foi testado porém este procedimento gera uma quantidade grande subprodutos que não são eliminados de forma significativa pela técnica.

2.4.6 Outras metodologias

Radicais hidroxila também podem ser gerados por meio de outras metodologias, como o uso de dióxido de titânio, oxidação em água supercrítica, sonicação, dentre outras. Em temperatura e pressão supercríticas, a oxidação em meio aquoso também é capaz de gerar radicais ·OH (TANG, 2004).

Sánchez-Pérez et al. (2013) destacam em seu estudo a importância de combinar sempre POA com outras formas de tratamento, com o objetivo de reduzir o custo do tratamento como um todo. Os autores estudaram economicamente um processo de POA combinado com o tratamento biológico e identificaram que a quantidade de reagente utilizada no POA, quando previamente tratado por meio de processo biológico, pode sofrer redução significativa e melhoria na relação de custo e benefício.

Mohapatra et al. (2012) estudaram os efeitos de pré-tratamentos físico-químicos, como ferro-sonicação e ozonização parcial em tratamento de lodo resultante de águas residuais. Os efeitos observados após ferro-sonicação e ozonização parcial demonstraram redução na viscosidade e no tamanho de partícula, implicando em elevada eficiência na remoção de BPA (92,95 a 100,00 %) do meio, devido ao fato que os processos citados resultam também na geração de radicais ·OH no meio.

Recentemente uma nova tecnologia utilizada para o tratamento de BPA foi proposta por Zhang et al. (2013), consistindo no uso de permanganato de potássio como agente oxidante. A metodologia foi efetiva na remoção de BPA (cerca de 99 %) em 15 minutos em meio com pH igual 7,0. Foi constatado que a velocidade da reação é muito dependente da temperatura, sendo verificados nos ensaios os valores de 10, 15, 20, 25 e 30 °C, demonstrando

que quanto maior a temperatura, mais rapidamente a reação ocorre. O permanganato tem sido usado no tratamento de água, como coagulante e removedor de micro poluentes e na remediação de solos contaminados. A presença de pequena quantidade de ácido húmico pode acelerar a oxidação de fenóis e triclosan, de modo oposto ao que acontece em outros processos oxidativos, como ozonização, oxidação fotocatalítica e foto-Fenton, onde o ácido húmico inibe a remoção dos poluentes orgânicos (ZHANG et al., 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos da degradação do BPA na presença de TGA foram realizados no Laboratório de Pós Graduação (J-203) e são apresentados a seguir.

3.1 Materiais

Este capítulo apresenta todos os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho em laboratório.

3.1.1 Reagentes

Na tabela 6 são apresentados os reagentes utilizados nos ensaios realizados durante o trabalho. Todas as soluções utilizadas nos ensaios e análises foram preparadas utilizando água destilada, exceto quando se empregou a metodologia de CLAE, em que foi utilizada água deionizada no preparo das respectivas soluções.

Tabela 6 – Reagentes utilizados

Reagente	Marca/Fabricante
Ácido sulfúrico 95-98%	Sigma Aldrich, Co.
Ácido tioglicólico	Sigma Aldrich, Co.
Bisfenol A P.A.	Sigma Aldrich, Co.
Hidrogênio ftalato de potássio	Merck
Hidróxido de sódio micropérolas P.A.	Vetec Química Fina Ltda
Metanol, CHROMASOLV para HPLC	Sigma Aldrich, Co.
Peróxido de hidrogênio 30-32%	Vetec Química Fina Ltda
Sulfato ferroso P.A.	Vetec Química Fina Ltda
Sulfito de sódio P.A.	Riedel-De-Haën Ag Seelze-Hannover
Vanadato de amônio 99%	Sigma Aldrich, Co.

3.1.2 Água residuária sintética

Foram utilizadas soluções de BPA em água destilada acidificadas com ácido sulfúrico, pH = 2,3, e de TGA em água destilada. A solução aquosa de TGA foi mantida a 5 °C para sua conservação e foi preparada de modo que a adição de um pequeno volume desta ao reator suprisse a quantidade necessária desse reagente. A solução de BPA foi preparada com antecedência e estocada por não mais de 15 dias a temperatura ambiente em frasco âmbar hermeticamente fechado. O peróxido de hidrogênio foi estocado a 5 °C em solução de aproximadamente 30 %. As soluções foram adicionadas ao reator em batelada com recirculação de acordo com os procedimentos experimentais.

O preparo da solução de BPA foi realizado previamente ao início dos ensaios. Preparou-se uma solução com concentração de 25,0 mg.L⁻¹. A massa de BPA medida inicialmente foi solubilizada em água destilada e mantida sob agitação até completa dissolução do BPA. O meio foi acidificado com a adição de solução de ácido sulfúrico 1:3 (v/v) até pH 2,3. O volume empregado no reator batelada com recirculação foi de 1,5 L.

O preparo da solução de TGA foi realizado previamente ao início dos ensaios. Preparou-se uma solução com concentração de 373,80 mg.L⁻¹. O volume medido inicialmente foi solubilizado em água destilada. O volume adicionado ao reator batelada com recirculação foi de 1,00 x 10⁻³ L.

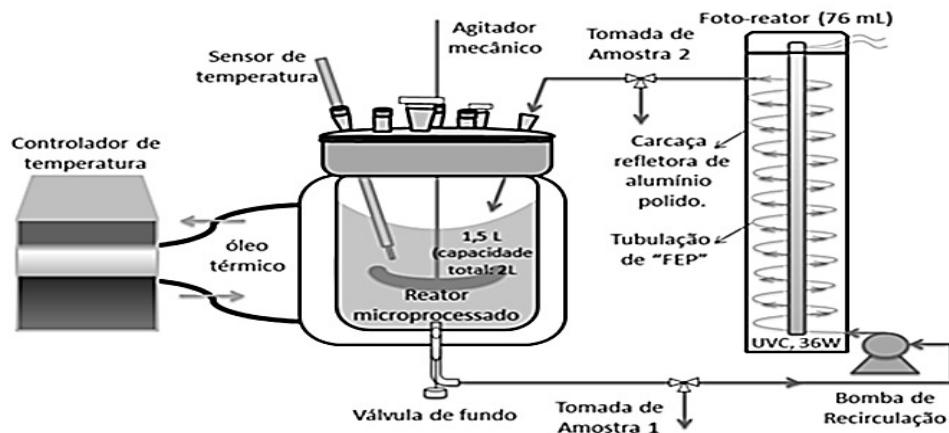
O preparo da solução de H₂O₂ foi realizado previamente ao início de cada ensaio. Preparou-se 10,00 mL solução com concentração de 21,00 mg.L⁻¹. O volume medido inicialmente foi solubilizado em água destilada. O volume adicionado ao reator batelada com recirculação foi de 1,00 x 10⁻³ L.

Para o presente trabalho, utilizou-se como base para a escolha das condições iniciais do POA os trabalhos de Ioan et al. (2007) e de Mohapatra (2010).

3.1.3 Equipamentos

Para o estudo em questão foi utilizado um foto reator de batelada com recirculação, operado no modo batelada com agitação mecânica e recirculação, da marca Atlas Potassium da Syrris Brasil. A agitação mecânica foi ajustada em 300 rpm. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo Beta/4, com vazão de $28,6 \text{ L.h}^{-1}$. Neste reator acoplou-se uma lâmpada germicida de 36 W (fonte da luz UV, comprimento de onda de 254 nm) e esta foi envolvida por um tubo de fluoropolímero (FEP, volume 75,8 mL), transparente à radiação UV, conforme figura 11.

Figura 11 – Reator fotoquímico em batelada com recirculação empregado no tratamento do BPA



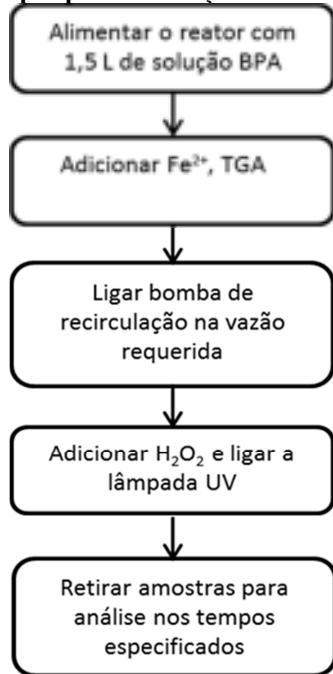
3.2 Métodos

Este capítulo apresenta o procedimento para execução dos ensaios, bem como a abordagem dos métodos utilizados em laboratório para determinação da concentração de BPA ([BPA]), da quantidade de carbono orgânico total (COT), da concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e do potencial de Hidrogênio (pH).

3.2.1 Ensaio

Alimentou-se o reator com 1,5 L de solução de BPA preparada como anteriormente descrito, contendo a quantidade de íon ferro II (Fe^{2+}) e TGA a serem testadas para cada ensaio. A bomba de recirculação foi ligada, a temperatura e a agitação foram ajustadas em 25,0 °C e 300 rpm, respectivamente. Apenas nos ensaios onde estudou-se a variação da temperatura, a mesma foi ajustada para 40,0 e 10,0 °C, em cada caso. Após a estabilização do sistema, adicionou-se a quantidade calculada de peróxido de hidrogênio e ligou-se a lâmpada UV. O tempo de processo foi então cronometrado e as amostras coletadas nos tempos 0, 5, 20, 60, 80 e 120 minutos. Todas as etapas envolvidas são descritas na figura 12.

Figura 12 – Etapas para realização de cada ensaio



Em cada condição de ensaio, foram realizadas duas bateladas idênticas. A primeira batelada foi realizada com o objetivo de retirar amostras para determinação de [BPA], $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e pH. A realização da segunda batelada teve como objetivo retirar amostras para análise da quantidade de COT presente na água resíduária sintética.

3.2.2 Análises

As amostras foram retiradas do reator micro processado nos tempos 0, 5, 20, 60, 80 e 120 minutos. As amostras foram coletadas para análise da concentração do BPA (12,5 mL de amostra) e para a determinação do valor do COT (40,0 mL de amostra) ao longo do tempo da reação. A continuidade da reação, nessas amostras, foi impedida pela diluição em volume igual de metanol (CLAE) ou pela adição de sulfito de sódio em quantidade suficiente para eliminar o peróxido (COT). O sulfito de sódio foi adicionado para interromper a reação de oxidação, devido à reação com o peróxido de hidrogênio residual na amostra e por não afetar a carga orgânica. A quantidade de bissulfito de sódio necessária, para um *vial* de 40 mL, foi calculada de forma a atender a estequiometria da reação entre o peróxido de hidrogênio e o sulfito de sódio. A variação do pH e a $[H_2O_2]$ ao longo da reação também foi determinada.

Em resumo, todos os ensaios realizados tiveram a [BPA], a quantidade de COT, a $[H_2O_2]$ e o pH analisados em cada amostra retirada, conforme citado anteriormente.

3.2.2.1 Determinação da Concentração de BPA

A concentração de BPA [BPA] foi determinada utilizando-se o método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O sistema de cromatografia utilizado é formado por bomba Varian 9012, detector ultravioleta Varian 9012 e uma coluna C-18 (Chromspher, 4,6 mm, 250 mm, 5 μm de tamanho de partícula, 100 \AA de poro). O comprimento de onda do detector, para detecção por absorbância, foi ajustado em 277 nm.

Utilizou-se uma condição analítica com mistura inicial de 70 % de metanol e 30 % de água contendo 0,5 % de ácido fosfórico como fase móvel (fluxo: 1,0 $mL \cdot min^{-1}$) em modo de gradiente variando-se a composição da fase móvel até 100 % de metanol em 14 minutos para a coluna C-18.

3.2.2.2 Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total (COT)

Determinou-se o teor de Carbono Orgânico Total (COT) utilizando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers Innov Ox 900, marca GE Water & Process Technologies Analytical Instruments, com faixa de leitura entre 0,5 e 50.000 ppm de carbono.

O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado na conversão de toda a matéria orgânica presente no meio a CO₂ e H₂O, em condições supercríticas (375 °C e 22,1 MPa) de uma alíquota retirada dos *vials*. O CO₂ gerado é detectado por infravermelho e comparado a uma curva de calibração interna.

3.2.2.3 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

A determinação da concentração do peróxido de hidrogênio [H₂O₂] foi realizada por meio de espectrofotômetro da marca SmartSpectro – LaMotte. Na execução das análises o peróxido de hidrogênio reage com o vanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005) gerando o cátion peroxovanádio (VO₂³⁺) de coloração avermelhada. A determinação é efetuada por absorbância em comprimento de onda igual a 450 nm.

Também foi utilizada a técnica de permanganometria (VOGEL, 1989) para a determinação do peróxido de hidrogênio concentrado no frasco em estoque.

3.2.2.4 Determinação do pH

Devido à possibilidade de ocorrerem mudanças na acidez do meio, o que comprometeria a ação dos reagentes sobre o BPA no meio reacional, foi realizado o

acompanhamento do valor de pH através do pHmetro Tecnal modelo Tec 2, previamente calibrado.

3.3 Planejamento experimental

Adotou-se como condição padrão de ensaio a condição contendo reagente de Fenton na presença de UV e TGA a 25 °C. A tabela 7 apresenta o resumo das condições de reação dos ensaios realizados.

Tabela 7 – Condição de reação dos ensaios realizados

Ensaio	C ₀ BPA (mg.L ⁻¹) ⁽¹⁾	T (°C)	C ₀ Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	C ₀ H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	C ₀ TGA (mg.L ⁻¹)	Radiação UV
1	25,3	25,0	6,1	14,1	0,2492	Sim
2	25,0	25,0	6,3	14,1	0,0000	Sim
3	25,0	25,0	6,1	14,0	0,6230	Sim
4	25,0	25,0	6,0	14,0	0,6230	Sim
5	25,0	40,0	6,0	14,0	0,2492	Sim
6	25,0	10,0	6,0	14,0	0,2492	Sim
7	25,1	25,0	7,3	14,0	0,2492	Sim
8	25,1	25,0	4,8	14,0	0,2492	Sim
9	25,1	25,0	6,0	16,8	0,2492	Sim
10	25,1	25,0	6,0	11,2	0,2492	Sim
11	25,1	25,0	6,0	14,0	0,2492	Não
12	25,0	25,0	18,0	42,0	0,2492	Sim
13	25,0	25,0	35,0	85,0	0,2492	Sim

O ensaio 1 foi realizado na condição padrão de análise, com a presença do reagente de Fenton, radiação ultravioleta (UV), contendo ácido tioglicólico, a 25,0 °C. O ensaio 2 foi realizado visando à obtenção do branco de reação, com a ausência do ácido tioglicólico no meio. Os ensaios 3 e 4 foram realizados com o objetivo de avaliar a influência do aumento da concentração do ácido tioglicólico no meio. Os ensaios 5 e 6 foram realizados, respectivamente, para avaliar a variação da temperatura no meio reacional. Os ensaios 7, 8, 12

e 13 foram realizados com o objetivo de avaliar a influência da variação da concentração do reagente de Fenton no meio reacional. Os ensaios 9 e 10 foram realizados com o objetivo de avaliar a influência da variação da concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional. O ensaio 11, em comparação com o ensaio 1, foi realizado sem UVC, com o objetivo de avaliar a influência da radiação no meio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e as discussões pertinentes na avaliação de como os parâmetros de processo estudados influenciaram a remoção do BPA e do COT na presença do TGA, em efluente simulado, por meio do POA empregado.

Nos ensaios onde mostramos a remoção do COT mostramos o valor médio e como erro do método tomamos o intervalo de confiança da medida. A tabela 8 apresenta o resumo de todos os resultados obtidos nos ensaios realizados. Cada condição é discutida no itens abaixo.

Tabela 8 – Resultados obtidos nas condições estudadas

Ensaios	Temperatura (°C)	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
		BPA ^[1]	TGA	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H ₂ O ₂ consumido
1	25,0	1,00	0,01	0,56	0,24	100	75 ± 8	72
2	25,0	1,00	0,00	0,56	0,24	100	72 ± 9	100
3	25,0	1,00	0,03	0,56	0,24	100	50 ± 10	86
4	25,0	1,00	0,03	0,56	0,24	100	52 ± 5	93
5	40,0	1,00	0,01	0,56	0,24	100	74 ± 6	100
6	10,0	1,00	0,01	0,56	0,24	99,0	29 ± 11	98
7	25,0	1,00	0,01	0,56	0,29	100	64 ± 7	100
8	25,0	1,00	0,01	0,56	0,19	100	55 ± 15	99
9	25,0	1,00	0,01	0,67	0,24	99,0	74 ± 8	96
10	25,0	1,00	0,01	0,45	0,24	100	30 ± 15	75
11	25,0	1,00	0,01	0,56	0,24	18	[2]	59
12	25,0	1,00	0,01	1,68	0,72	100	98 ± 2	100
13	25,0	1,00	0,01	3,40	1,40	100	100 ± 1	100

^[1] Reações efetuadas empregando-se C_{BPA} = 25,0 mg.L⁻¹ em água destilada, volume empregado 1,5 L. ^[2] Devido à baixa remoção da quantidade de BPA no meio reacional, observada por meio de CLAE, deixou-se de realizar o ensaio para medição da variação do TOC.

4.1 Padrão da reação

Executou-se a reação visando à obtenção da condição padrão de análise, na presença do reagente de Fenton e de TGA, a 25,0 °C. Os resultados são apresentados na tabela 9.

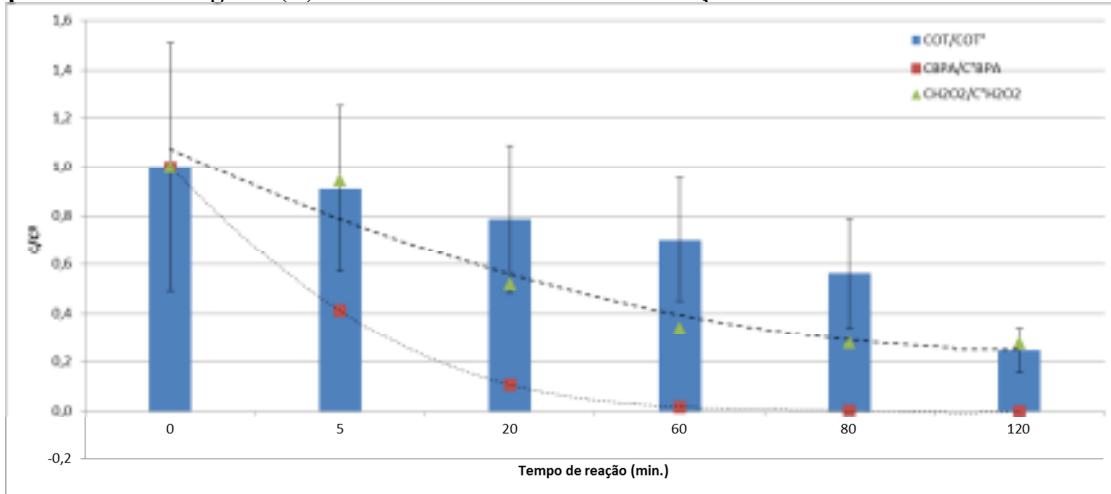
Tabela 9 – Resultados obtidos no ensaio padrão da reação

Ensaio	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
	BPA ^[1]	TGA	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H ₂ O ₂ consumido
1	1,00	0,01	0,56	0,24	100	75 ± 8	72

^[1]Reações efetuadas empregando-se C.BPA = 25,0 mg.L⁻¹em água destilada, volume empregado 1,5 L.

Observando os resultados obtidos pode-se notar que o BPA é completamente degradado do meio reacional mesmo na menor quantidade empregada do reagente de Fenton. No entanto a remoção de COT não foi completa havendo necessidade de emprego de maior quantidade do reagente de Fenton para atingir essa finalidade. A figura 13 mostra a variação do COT, da concentração de peróxido de hidrogênio e da concentração de BPA durante o ensaio 1.

Figura 13 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 1: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



Observa-se, figura 13, que a completa degradação do BPA (100 %) ocorre aos 80 minutos do POA e que a variação do COT ainda ocorre após esse tempo de reação possivelmente pela oxidação de produtos de degradação dos poluentes. Ao final da reação ainda resta algum peróxido de hidrogênio.

4.2 Branco da reação

Executaram-se as reações na ausência de TGA para efeito de comparação quanto à influência da presença do referido reagente no meio. A tabela 10 indica os resultados obtidos, de acordo com a condição empregada.

Tabela 10 – Resultados obtidos no branco de reação

Ensaio	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
	BPA ^[1]	TGA	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H ₂ O ₂ consumido
2	1,00	0,00	0,56	0,24	100	72±9	100

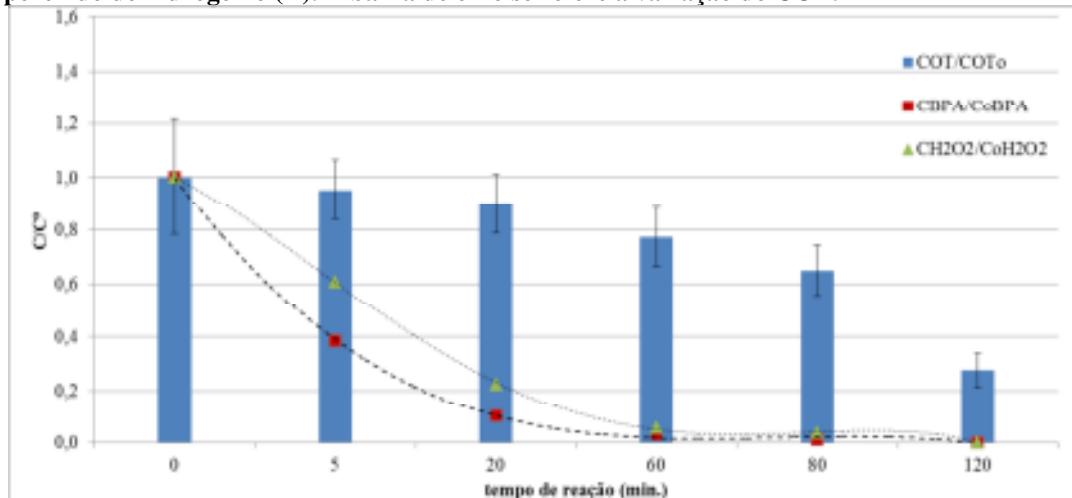
^[1] Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25,0 mg.L⁻¹ em água destilada, volume de solução 1,5 L.

Comparando-se os valores de remoção de COT no ensaio 2 com os valores obtidos no ensaio 1, observa-se, considerando o erro da medida, que a remoção do COT não é grandemente influenciada pelo TGA. Sendo essa diferença pequena, é possível que a mesma tenha sido produzida devido ao erro do próprio método. Por outro lado, a

degradação de BPA manteve-se em 100 % nos dois ensaios.

A figura 14 apresenta a variação das concentrações estudadas ao longo do tempo durante o ensaio 2. Podemos notar que a remoção do BPA é completa em aproximadamente 60 minutos (100 %) nos ensaios 1 e 2 e, portanto a temos pouca influência da presença do TGA nessas condições de processo. O consumo mais rápido do BPA em relação ao ensaio 1 sugere alguma influência do TGA, em pequena concentração, no POA no lugar da explicação dada anteriormente. Essa hipótese será testada em outro trabalho.

Figura 14 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 2: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



4.3 Influência do aumento da concentração de TGA no POA

Nos ensaios 3 e 4, tabela 10, estudou-se como a variação da concentração do ácido tioglicólico afeta o POA. A variação foi de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ (condição padrão, ensaio 1) para $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ (ensaio 3).

Tabela 11 – Resultados obtidos no ensaio com maior concentração de TGA

Ensaio	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
	BPA ^[1]	TGA	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H ₂ O ₂ consumido
3	1,00	0,03	0,56	0,24	100	50 ± 10	86
4	1,00	0,03	0,56	0,24	100	52 ± 5	93

^[1]Reações efetuadas empregando-se CoBPA = 25,0 mg.L⁻¹ em água destilada, volume de solução 1,5 L.

Comparando-se os valores de remoção de COT nos ensaios na condição padrão, ensaio 1, com os ensaios em que se aumentou a concentração inicial de TGA, ensaios 3 e 4, observa-se que houve redução do percentual de remoção de COT quando do aumento da concentração de TGA no meio reacional. Por outro lado, a degradação de BPA manteve-se em 100 % nos dois ensaios.

Nota-se também que resultados semelhantes quanto à remoção da carga orgânica e da degradação do BPA nos ensaios 3 e 4, duplicata.

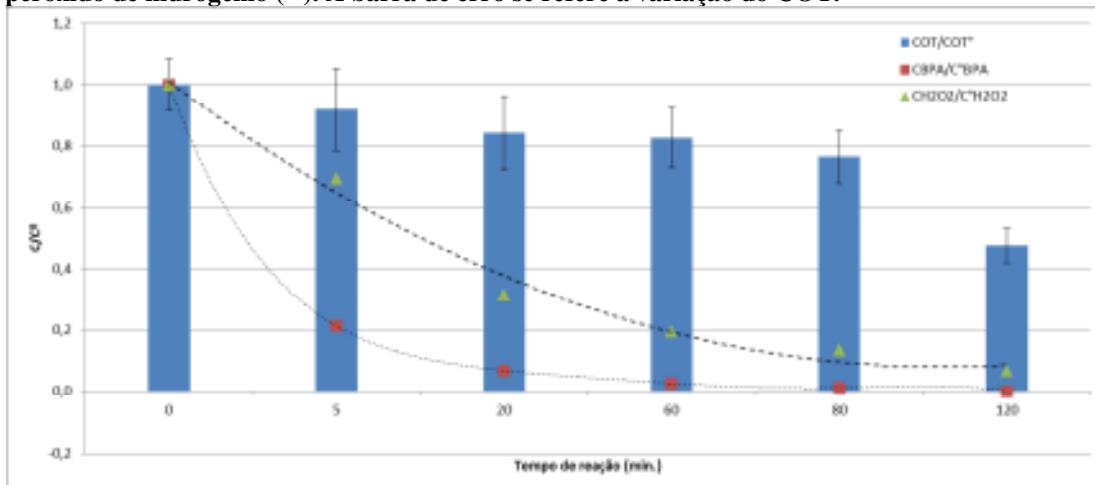
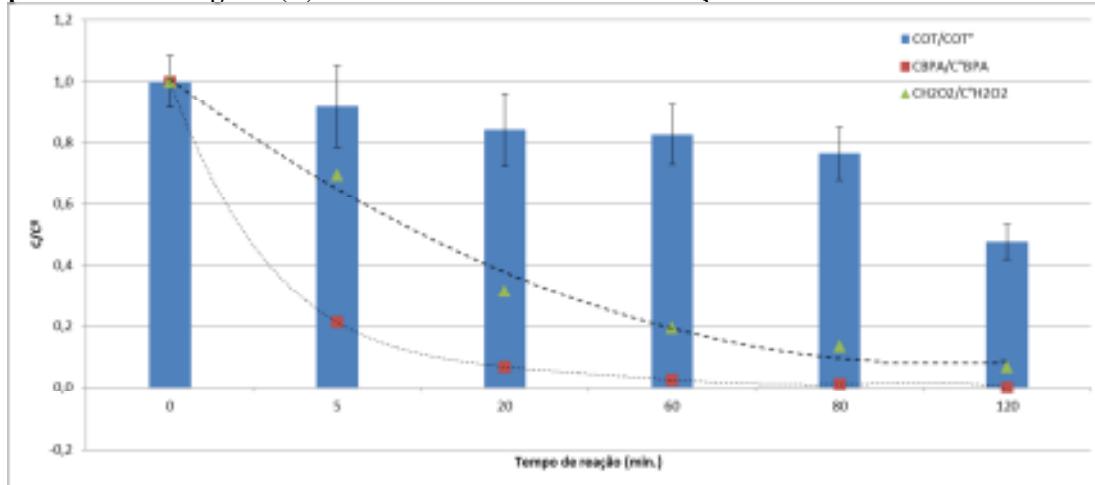
Figura 15 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 3: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.

Figura 16 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 4: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



4.4 Influência da temperatura (T) no POA

Os resultados em que se estudou a variação da temperatura do POA são apresentados na tabela 12 e figuras 17 e 18.

Tabela 12 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se a temperatura

Ensaio	T (°C)	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
		BPA ^[1]	TGA	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H ₂ O ₂ consumido
5	40,0	1,00	0,01	0,56	0,24	100	74 ± 6	100
6	10,0	1,00	0,01	0,56	0,24	99,0	29 ± 11	98

^[1] Reações efetuadas empregando-se CoBPA = 25,0 mg.L⁻¹ em água destilada, volume de solução 1,5 L.

Comparando-se os valores dos parâmetros degradação de BPA e remoção de COT estudados nos ensaios 5 e 6 com os valores obtidos no ensaio 1, observa-se que houve expressiva redução do percentual de remoção de COT quando da realização do ensaio em temperatura baixa (10 °C). É possível constatar que no ensaio em temperatura mais elevada não houve variação considerável da remoção do COT em relação à condição padrão. A degradação de BPA e o consumo de peróxido mantiveram-se próximos de 100%.

As figuras 17 e 18 apresentam a variação das concentrações estudadas ao longo do tempo durante os ensaios 5 e 6, realizados variando-se a temperatura da reação em relação à

condição padrão com 1% de TGA presente no meio reacional. A remoção do BPA é completa a 40 °C em 80 minutos e em somente 120 minutos a 10 °C. O peróxido de hidrogênio reage completamente no ensaio a 40 °C enquanto que ocorre remoção de 98% em 120 minutos a 10 °C. Já a comparação dos resultados obtidos na condição padrão, ensaio 1 a 25 °C, com o ensaio 5, a 40 °C, não mostra diferença significativa na remoção do COT.

Possivelmente a diminuição da temperatura do POA diminui a oxidação dos subprodutos de degradação do BPA e, portanto, diminui a mineralização sendo deletéria ao POA.

Figura 17 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 5: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.

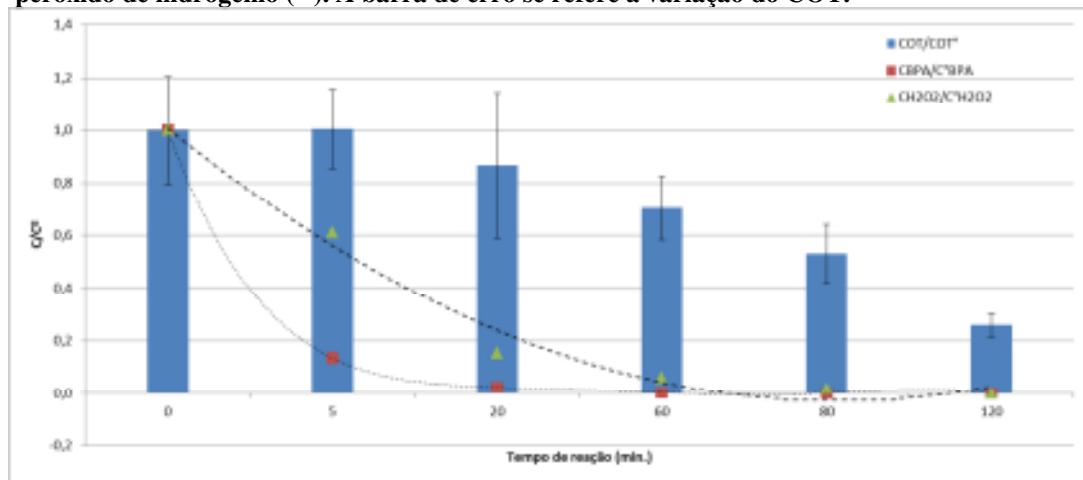
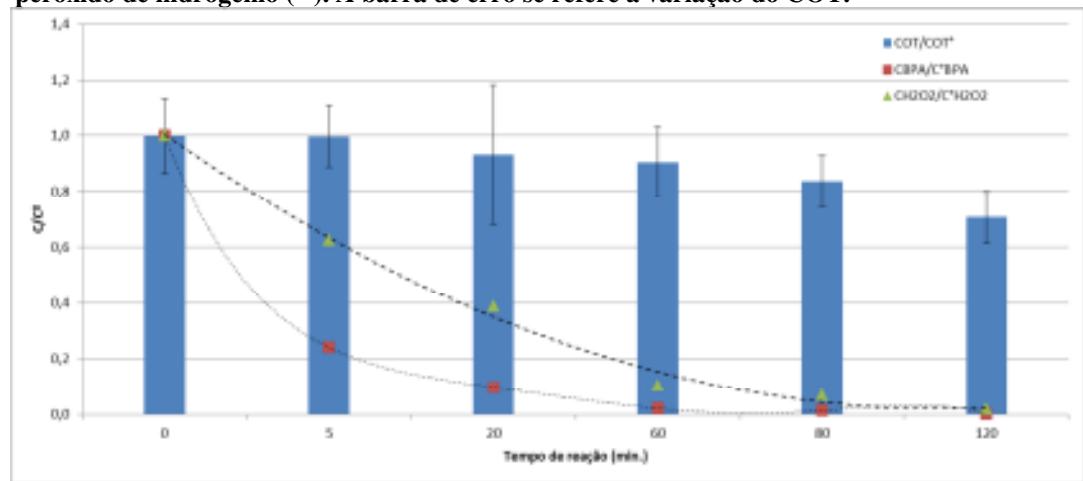


Figura 18 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 6: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



4.5 Influência da variação da concentração dos íons Fe^{2+} no POA

Executaram-se os ensaios indicados na tabela 13, figuras 19 e 20, visando avaliar a influência da variação da concentração dos íons ferrosos no POA. Mantivemos a concentração de peróxido de hidrogênio inicial na condição padrão do ensaio 1.

Tabela 13 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se a $[\text{Fe}^{2+}]$

Ensaio	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
	BPA ^[1]	TGA	H_2O_2	Fe^{2+}	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H_2O_2 consumido
7	1,00	0,01	0,56	0,29	100	64 ± 7	100
8	1,00	0,01	0,56	0,19	100	55 ± 15	99

^[1] Reações efetuadas empregando-se $\text{C}_0\text{BPA} = 25,0 \text{ mg L}^{-1}$ em água destilada, volume de solução 1,5 L.

Comparando-se os valores dos parâmetros de degradação de BPA e remoção de COT estudados nos ensaios 7 e 8 com os valores obtidos no ensaio 1, observa-se que houve redução do percentual de remoção de COT. Nestes dois ensaios a degradação do BPA e o consumo de peróxido de hidrogênio de 100% ou muito próximos de 100%. As figuras 19 e 20 apresentam os gráficos com a variação das concentrações estudadas ao longo do tempo durante os ensaios 7 e 8, realizados variando-se a concentração dos íons Fe^{2+} .

Figura 19 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 7: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.

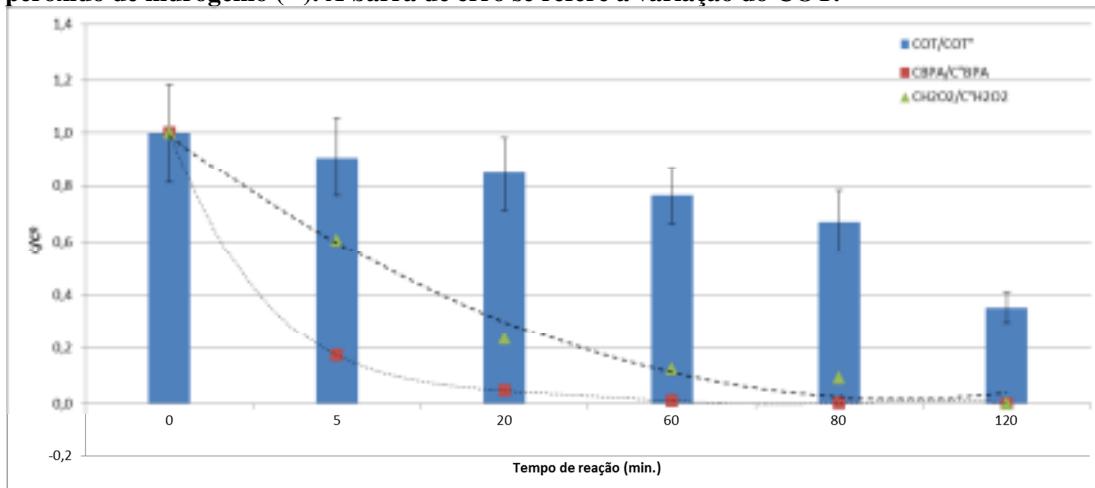
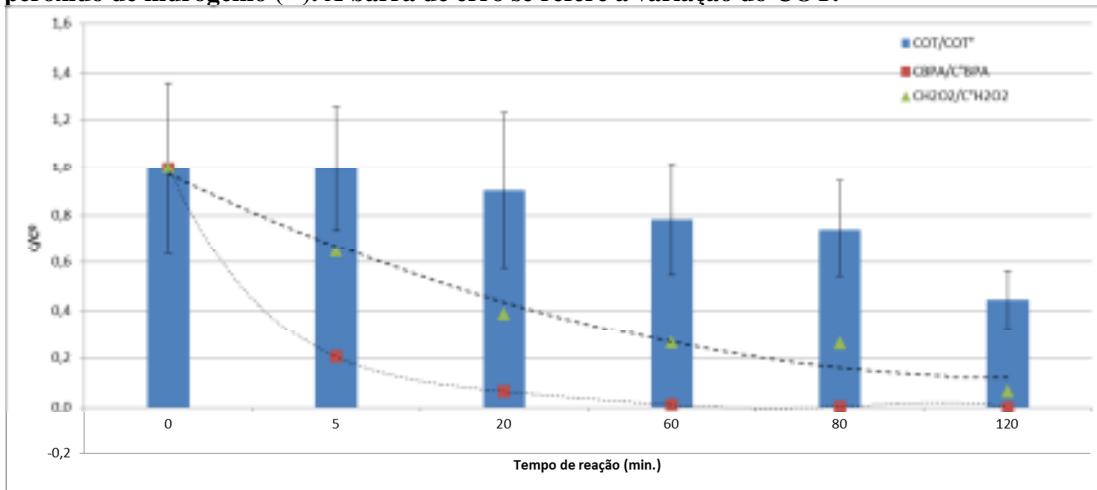


Figura 20 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 8: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



O efeito observado na variação dos íons ferrosos talvez indique que a proporção desses íons em relação ao peróxido de hidrogênio, na condição padrão (0,24 : 0,56), seja a ideal. Menores concentrações de íons ferrosos podem não ser suficientes para gerar os radicais hidroxila necessários ao processo oxidativo. O emprego de maiores concentrações de íons ferrosos pode alterar a quantidade gerada dos radicais hidroxila, segundo a equação 4 ($\text{HO}^{\cdot} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^{-} + \text{Fe}^{3+}$). Ambos os efeitos são deletérios à remoção da carga orgânica, como observado.

4.6 Influência da variação da concentração do peróxido de hidrogênio no POA

Executaram-se as reações indicadas na tabela 14 visando avaliar a influência da variação da concentração do peróxido de hidrogênio no meio reacional. Os resultados são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se a $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Ensaio	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
	BPA [1]	TGA	H_2O_2	Fe^{2+}	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H_2O_2 consumido
9	1,00	0,01	0,67	0,24	99,0	74 ± 8	96
10	1,00	0,01	0,45	0,24	100	30 ± 15	75

^[1] Reações efetuadas empregando-se CoBPA = 25,0 mg.L⁻¹ em água destilada, volume de solução 1,5 L.

Podemos observar que a diminuição da quantidade empregada de peróxido de hidrogênio torna a remoção da matéria orgânica mais difícil no POA, ensaio 9, possivelmente pela menor quantidade de radicais hidroxila gerados no meio reacional.

O aumento da quantidade empregada de peróxido, comparando-se os ensaios 1 e 10 não provocou aumento na remoção do COT. Provavelmente nesse caso a degradação da matéria orgânica pode ter sido inibida pelo excesso de peróxido, pela formação de radicais peroxila, segundo a equação 9 ($\text{HO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H-O-O}^{\cdot}$). A degradação de BPA foi de 100 % ao final dessas reações.

As figuras 21 e 22 apresentam a variação das concentrações estudadas ao longo do tempo durante os ensaios 9 e 10. Nota-se que a degradação do BPA é mais rápida – 100 % em 20 minutos – empregando-se maior quantidade de peróxido em comparação ao ensaio com menor concentração de peróxido de hidrogênio em que a degradação do BPA somente atinge 100 % em 80 minutos.

Figura 21 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 9: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.

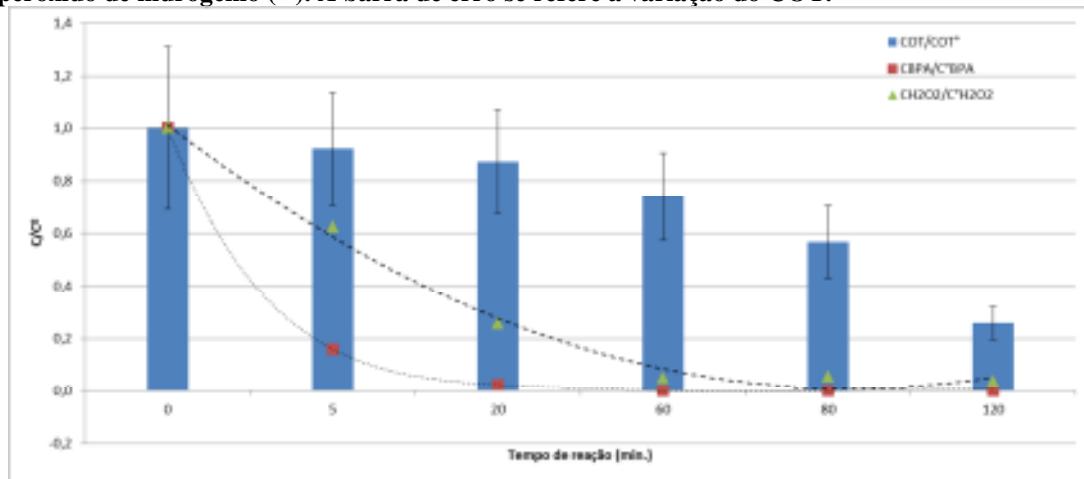
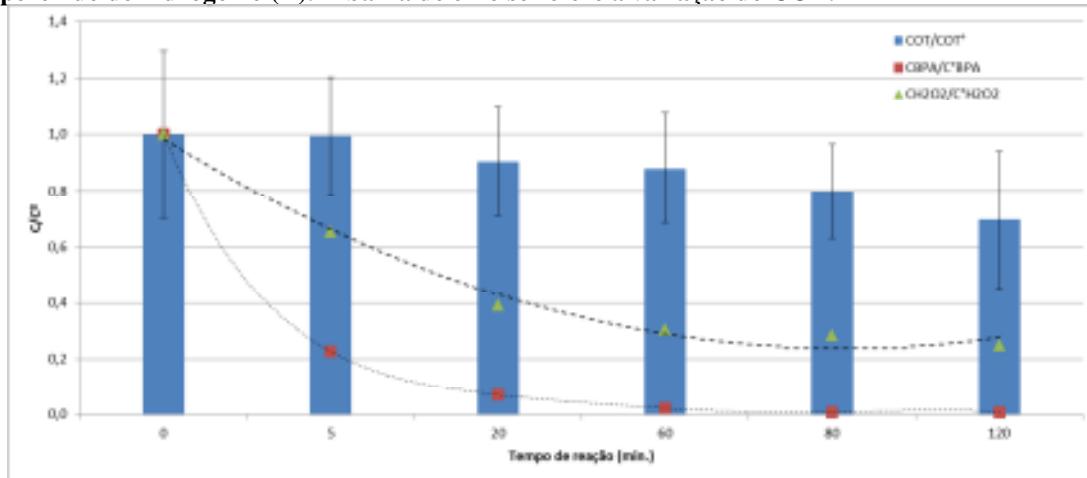


Figura 22 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 10: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



4.7 Influência da radiação UV no POA

Executou-se um ensaio na ausência de radiação UV com o objetivo de compará-lo ao ensaio 1, condição padrão. Os resultados são apresentados na tabela 15 e figura 23.

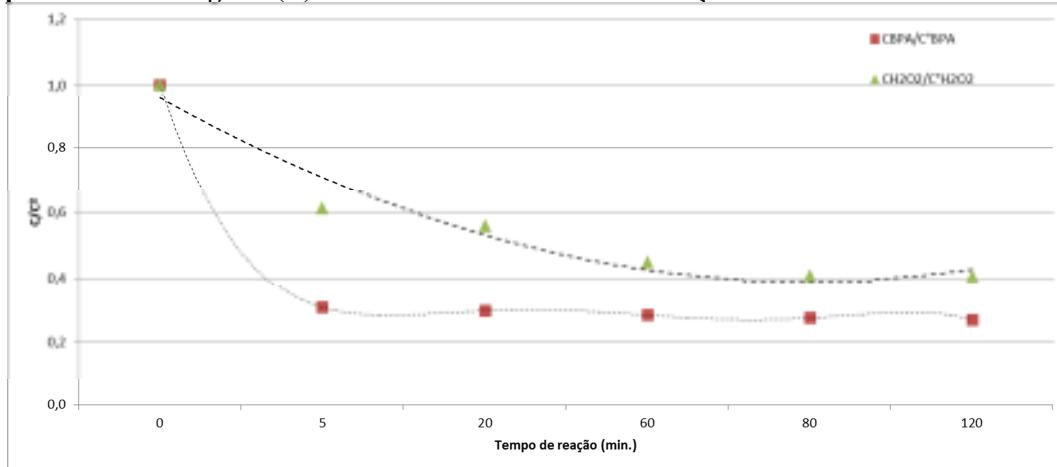
Tabela 15 – Resultados obtidos no ensaio sem o emprego de radiação UVC

Ensaios	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
	BPA ^[1]	TGA	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H ₂ O ₂ consumido
11	1,00	0,01	0,56	0,24	18	[2]	59

[1] Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25,0 mg.L⁻¹ em água destilada, volume de solução 1,5 L. [2] Devido à baixa remoção da quantidade de BPA no meio reacional, observada por meio de CLAE, deixou-se de realizar o ensaio para medição da variação do TOC.

Notamos que houve redução significativa do percentual de degradação do BPA em relação ao ensaio 1. Nesse caso é correto afirmar que a degradação do BPA ocorre principalmente pelo processo foto-Fenton e que a radiação UVC é, portanto, imprescindível para a remoção eficiente do BPA.

Figura 23 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 11: BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



É possível notar, observando a figura 23, que o peróxido de hidrogênio não foi totalmente consumido na ausência de radiação UVC e que também o valor da remoção do BPA fica praticamente constante após 5 minutos do POA. Desse modo, mesmo com longo tempo de reação, é improvável que conseguíssemos degradar o BPA.

Devido à baixa remoção da quantidade de BPA no meio reacional, observada por meio de CLAE, deixou-se de realizar o ensaio para medição da variação do TOC.

4.8 Influência da concentração do reagente de Fenton no POA

Com a finalidade de verificar se maiores concentrações do reagente de Fenton¹ resultariam em maior eficiência na remoção do COT fizemos os ensaios 12 e 13. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 16 e nas figuras 24 e 25.

Tabela 16 – Resultados obtidos nos ensaios variando-se o reagente de Fenton

Ensaio	Relação mássica inicial				Resultados após 120 min. de reação		
	BPA [1]	TGA	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação BPA	% Remoção COT	% H ₂ O ₂ consumido
12	1,00	0,01	1,68	0,72	100	98 ± 2	100
13	1,00	0,01	3,40	1,40	100	100 ± 1	100

^[1] Reações efetuadas empregando-se CoBPA = 25,0 mg.L⁻¹ em água destilada, volume de solução 1,5 L.

¹ Mantivemos a proporção entre o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos e aumentamos a quantidade empregada da mistura em relação ao BPA.

Figura 24 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 12: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.

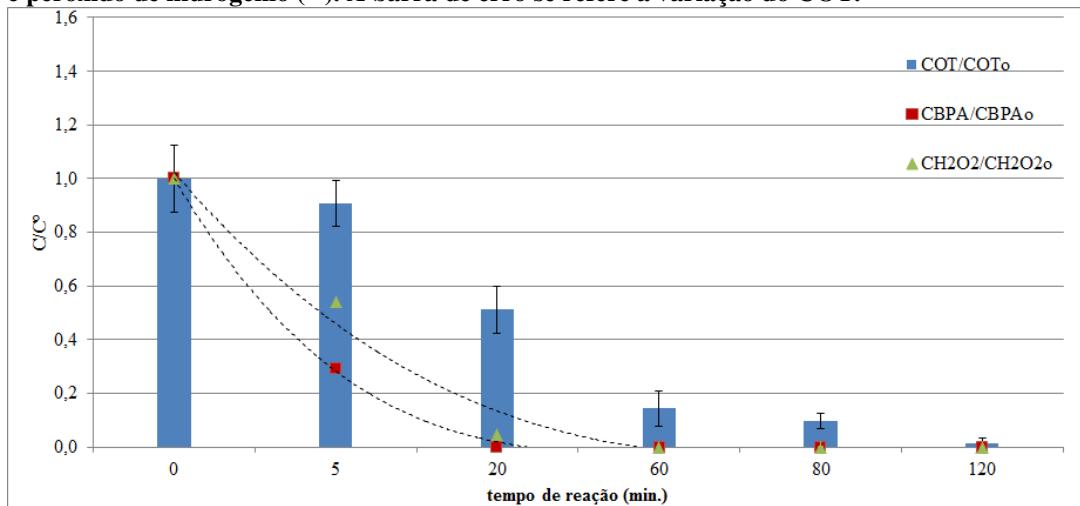
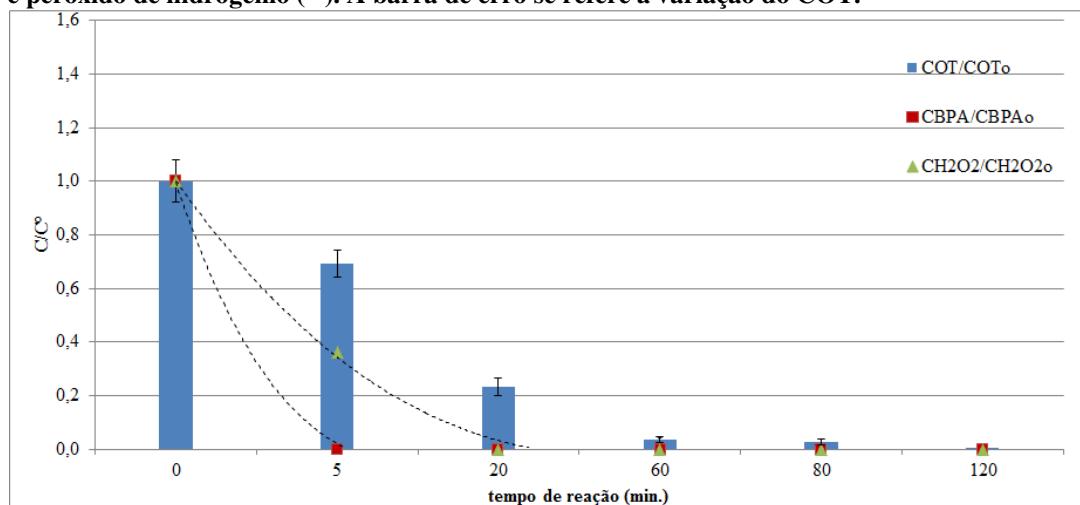


Figura 25 – Variações observadas ao longo do tempo durante o ensaio 13: COT (■), BPA (■) e peróxido de hidrogênio (▲). A barra de erro se refere à variação do COT.



Empregando-se maiores concentrações do reagente de Fenton a degradação do BPA torna-se mais rápida ocorrendo em 5 minutos na maior concentração empregada, ensaio 13. Os derivados da oxidação parcial do fenol ainda contaminam o meio reacional quando o BPA é completamente removido, porém, na presença de maiores quantidades do reagente de Fenton e de radiação UVC a oxidação dos subprodutos ainda ocorre havendo mineralização praticamente total dos poluentes.

5 CONCLUSÕES

É possível remover o BPA do meio reacional contendo ácido tioglicólico por meio de processo foto-Fenton, a 25 °C, em todas as condições estudadas na presença de radiação UVC. A presença de subprodutos de oxidação dos poluentes orgânicos contribui para que a redução do COT seja mais difícil, havendo necessidade de emprego de maiores concentrações do reagente de Fenton para que ocorra a mineralização.

Baixas temperaturas reduziram o percentual de degradação de BPA no meio. Nos testes efetuados variando-se a temperatura do meio reacional no POA a diminuição da temperatura, de 25 °C para 10 °C prejudicou a remoção da matéria orgânica enquanto que o aumento da temperatura de 25 °C para 40 °C não alterou o resultado obtido.

Subprodutos presentes no meio reacional dificultam a remoção do COT, requerendo concentrações do reagente de Fenton mais elevadas.

A variação individual dos componentes do reagente de Fenton, o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos, diminui a remoção do BPA no meio. O uso de maior quantidade do reagente de Fenton mantendo-se a proporção de 2,33:1,00 de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos facilita a mineralização da matéria orgânica no POA.

O método foto-Fenton mostrou-se mais eficaz na remoção do BPA que o Fenton.

O TGA presente no meio em alta concentração desacelera o processo de remoção do BPA. Nos testes 6, 9 e 11 houve menor remoção do BPA e do COT em relação ao ensaio padrão e demais experimentos efetuados quando comparamos a remoção em 120 minutos.

Nada se pode afirmar quanto à diminuição da toxicidade do efluente já que não foram efetuados testes para avaliação desse parâmetro.

REFERÊNCIAS

- ADAMAKIS, I. S; PANTERIS, E.; CHERIANIDOU, A.; ELEFTHERIOU, E. P.; Effects of bisphenol A on the microtubule arrays in root merismatic cells of *Pisum sativum* L. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Env. Mutagenesis.** v. 750, p. 111-120, 2013.
- AOKI, T.; TAKADA, T. Bisphenol A modulates germ cell differentiation and retinoic acid signaling in mouse ES cells. **Reproductive Toxicology.** v. 34, p. 463-470, 2012.
- BARB, W.G., BAXENDALE, J.H., GEORGE, P., AND HARGRAVE, K.R., Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, **Transactions of the Faraday Society.** v. 47, p. 591 - 616, 1951.
- BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEIROS, E. **Photochemical Technology.** John Wiley & Sons, New York, 1991.
- BUDAVARI, S.; O'NEAL, M.J.; SMITH, A.; HECKELMAN, P.E.; KINNEARY, J.F., **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**, 12 th ed. Eds.: Merck & Co.: Whitehouse Station, NJ, 1996; substância 9472, p. 1593.
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution. **J. Phys. Chem. Ref. Data.** V. 17, p. 513, 1988.
- CESTARI, H.; ALMEIDA, I. Uma questão de peito. **Dia-a-dia.** Santo André, Ano 6, Edição 64, p. 46-53, 2013.
- FRONTISIS, Z.; DASKALAKI, V. M.; KATSAOUNIS, A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films. **Water Research.** v. 45, p. 2996-3004, 2011.
- GEENS, T.; AERTS, D.; BERTHOT, C.; BOURGUIGNON, J.; GOEYENS, L.; LECOMTE, P.; MAGHuin-ROGISTER, G.; PIRONNET, A.; PUSSEMIER, L.; SCIPPO, M.; LOCO, J. V.; COVACI, A. A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol A. **Food and Chemical Toxicology.** v. 50, p. 3725-3740, 2012.
- GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, S.; CAMPBELL, T. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5. ed. New York: VCH, v. A19, p. 348-352, 1986.
- HATEF, A.; ALAVI, S. M. H.; ABDULFATAH, A.; FONTAINE, P.; RODINA, M.; LINHART, O. Adverse effects of bisphenol A on reproductive physiology in male goldfish at environmentally relevant concentrations. **Ecotoxicology and Environmental Safety.** v. 76, p. 56-62, 2012.
- HUANG, Y. Q.; WONG, C. K. C.; ZHENG, J. S.; BOUWMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M. H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of

sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environmental International.** v. 42, p. 91-99, 2012.

HULAK, M.; GAZO, I.; SHALIUTINA, A.; LINHARTOVA, P. In vitro effects of bisphenol A on the quality parameters, oxidative stress, DNA integrity and adenosine triphosphate content in starlet (*Acipenser ruthenus*) spermatozoa. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C.** v. 158, p. 64-71, 2013.

ILO – International Labour Office. **Encyclopedia of Occupational Health and Safety.** Geneva, Switzerland: International Labour Office, v. 1-4, p. 104-393, 1998.

INSERM – Institut National de la Santé Et de la Recherche Médicale, 2010. Bisphénol A: Effets sur la reproduction. Rapport préliminaire. INSERM, Paris.

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

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. **Blackwell Scientific Publications**, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook. Last update: 2012-08-19; version: 2.3.2. DOI of this term: doi:10.1351/goldbook.B00676

JANSEN, J. E., The B. F. Goodrich Company. **Preparation of bis-phenols.** US 2 468 982, May 3, 1949.

JIAO, F. R.; SUN, X. J.; PANG, Z. T. Production and market analysis of Bisphenol A. **Chem. Ind.** v. 26(9), p. 21-33, 2008.

KATSUMATA, H; KAWABE, S.; KANEKO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 162, p. 297-305, 2004.

KREMER, M. L.; Oxidation Reduction Step en Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Ferric Ions. **Transactions of the Faraday Society.** v. 59, p. 2535 – 2542, 1963.

KREMER, M. L. e STEIN, G.; The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate. **Transactions of the Faraday Society.** v. 55, p. 959 – 973, 1959.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT R., Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report), Pure Applied Chemistry, v. 76, n° 12, p. 2105–2146, 2004.

LEE, B.; PARK, H.; HONG, Y.; HA, M.; KIM, Y.; CHANG, N.; KIM, B.; KIM, Y. J.; YU, S.; HA, E. Prenatal bisphenol A and birth outcomes: MOCEH (Mothers ans Children's Environmental Health) study. **International Journal of Hygiene and Environmental Health.** v. 217, p. 328-334, 2014.

LIU, W.; ZHANG, H.; CAO, B.; LIN, K.; GAN, J. Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system. **Water Research.** v. 45, p. 1872-1878, 2011.

MATSUSHIMA, A.; RYAN, K.; SHIMOHIGASHI, Y.; MEINERTZHAGEN, I. An endocrine disruptor, bisphenol A, affects development in the protostome *Ciona intestinalis*: Hatching rates and swimming behavior alter in a dose-dependent manner. **Environmental Pollution**. v. 173, p. 257-263, 2013.

MERZ, J. H.; WATERS, W. A. Electron-transfer reactions. The mechanism of oxidation of alcohols with Fenton's reagent. **Discussions of the Faraday Society**. v. 2, p. 179 – 188, 1947.

MOHAPATRA, D. P.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D.; PICARD, P.; SURAMPALLI, R. Y. Ferro-sonication and partial ozonation pre-treatment and biotransformation of wastewater sludge for degradation of bisphenol A: Rheology studies. **Chemical Engineering Science**. v. 81, p. 20-27, 2012.

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

MOHAPATRA, D. P.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. Concomitant degradation of bisphenol A during ultrasonication and Fenton oxidation and production of biofertilizer from wastewater sludge. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 18, p. 1018-1027, 2011a.

MOHAPATRA, D. P.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. Parameter optimization of ferro-sonication pre-treatment process for degradation of bisphenol-A and biodegradation from wastewater sludge using response surface model. **Journal of Hazardous Materials**. v. 189, p. 100-107, 2011b.

NAKAMURA, K.; ITOH, K.; DAI, H.; HAN, L.; WANG, X.; KATO, S.; SUGIMOTO, T.; FUSHIKI, S. Prenatal and lactational exposure to low-doses of bisphenol A alters adult mice behavior. **Brain & Development. Official Journal of the Japanese Society of Child Neurology**. v. 34, p. 57-63, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, M. C., PATERLINI, W. C. Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H_2O_2 in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate. **Talanta**. v. 66, p. 86-91, 2005.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. **Science of Total Environment**. v. 409, p. 4141-4166, 2011.

REMYA, N.; LIN, J. Current status of microwave application in wastewater treatment – A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 166, p. 797-813, 2011.

SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; SÁNCHEZ, I. M. R.; CARRA, I.; REINA, A. C.; LÓPEZ, J. L. C.; MALATO, S. Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. **Journal of Hazardous Materials**. v. 244-245, p. 195-203, 2013.

SÁNCHEZ-POLO, M.; DAIEM, M. M. A.; OCAMPO-PÉREZ, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; MOTA, A. J. Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by $\cdot OH$, SO_4^{2-} and

$\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{HCO}_3^{\cdot}$ radicals in aqueous phase. **Science of the Total Environment.** v. 463-464, p. 423-431, 2013.

SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; EMELINE, A. Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.** v. 11, p. 114-131, 2010.

SEYHI, B.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; AZAÏS, A.; HERAN, M. Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling. **Environmental Pollution.** v. 180, p. 229-235, 2013.

SHIMIZU, K.; KONTANI, S.; YAMADA, S.; TAKAHASHI, G.; NISHIYAMA, T.; SATSUMA, A. Design of active centers for bisphenol-A synthesis by organic-inorganic dual modification of heteropolyacid. **Applied Catalysis A: General.** v. 380, p. 33-39, 2010.

TANG, Walter Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes.** Boca Raton, Florida: Crc Press, 2004.

TORRES, R. A.; SARANTAKOS, G.; COMBET, E.; PÉTRIER, C.; PULGARIN, C. Sequential helio-photo-Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 199, p. 197-203, 2008.

UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L.; AZIZ, H. A. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. **Chemosphere.** v. 90, p. 2197-2207, 2013.

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

VOGEL, A. I. **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis.** Longman Group UK Limited. 5^a Edição, p. 372, 1989.

VOM SAAL, F.S.; NAGEL, S.C.; TIMMS, B.G.; WELSHONS, W.V. Implications for human health of the extensive bisphenol A literature showing adverse effects at low doses: A response to attempts to mislead the public. **Toxicology.** v. 212, p. 244-252, 2005.

VOM SAAL, F.S.; NAGEL, S.C.; COE, B.L.; ANGLE, B.M.; TAYLOR, J.A. The estrogenic endocrine disrupting chemical bisphenol A (BPA) and obesity. **Molecular and Cellular Endocrinology.** v. 354, p. 74-84, 2012.

VOM SAAL, F.S.; PONZI, D.; Bisphenol A References. **Endocrine Disruptors Group.** University of Missouri-Columbia, USA, 2009. Disponível em: <http://endocrinedisruptors.missouri.edu/vomsaal/vomsaal.html>. Acesso em: 15/01/2014.

ZHANG, K.; GAO, N.; DENG, Y.; LIN, T. F.; MA, Y.; LI, L.; SUI, M. Degradation of bisphenol A using ultrasonic irradiation assisted by low-concentration hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Sciences.** v. 23(1), p. 31-36, 2011.

ZHANG, Y.; SUN, B.; GUAN, X. Oxidative removal of bisphenol A by permanganate: Kinetics, pathways and influences of co-existing chemicals. **Separation and Purification Technology**. v. 107, p. 48-53, 2013.