

ESTUDO DA VIABILIDADE DO TRATAMENTO DE BISFENOL A AQUOSO EM MEIO CONTENDO ACETONA.

Diego Rodrigues Pires ¹; José Luiz Fejfar ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A presença de matéria orgânica dificulta a remediação de corpos d'água contaminados por poluentes por meio de processos oxidativos avançados já que existe maior quantidade de substrato orgânico a ser oxidado. Neste trabalho estudamos a remoção do bisfenol A (BPA) por meio de processo foto-Fenton, em reator batelada com recirculação, em meio aquoso e na presença de acetona, um solvente que pode contaminar o efluente resultante da lavagem de reatores em que o BPA é sintetizado. Os resultados indicam a possibilidade de remoção do BPA mesmo na presença de acetona desde que haja irradiação ultravioleta do meio reacional. A eliminação da carga orgânica, no entanto, é mais difícil podendo ser melhorada pela adição de maiores quantidades do reagente de Fenton e pelo acoplamento de uma coluna de "stripping" na recirculação do reator empregado. O uso concomitante do reagente de Fenton no tratamento de uma solução aquosa contendo 25 mg/L de BPA e 10 mL/L de acetona (proporção mássica BPA : H₂O₂ : Fe²⁺ = 1,00 : 3,40 : 1,40) e de uma coluna de "stripping" resultou em remoção de 77% da carga orgânica inicial.*

Introdução

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido empregados na degradação parcial ou na completa conversão em dióxido de carbono – mineralização – de compostos orgânicos. A metodologia de POA constitui alternativa aos métodos usuais principalmente no caso de substâncias pouco biodegradáveis e de elevada toxicidade. A degradação da matéria orgânica nesse processo ocorre por meio da geração de radicais hidroxila (HO[•]) que são caracterizados pela sua elevada reatividade e baixa seletividade, promovendo a oxidação da matéria orgânica (Nogueira et al., 2009).

Oxidantes como o peróxido de hidrogênio e o ozônio e fontes de radiação (U.V.-Vis.) têm sido aplicados na degradação de poluentes como pesticidas, fenóis, clorofenóis, azocorantes e desreguladores endócrinos (Ying-Shiha, Chi-Fangaa e Jih-Gawb, 2010). Outra alternativa para a geração de radicais hidroxila é a mistura de peróxido de hidrogênio com sais de íons ferrosos que constitui o que é chamado de reagente de Fenton (Tang, 2003).

Uma vez gerados, os radicais hidroxila sofrem reações em cadeia de diversos modos dependendo da estrutura do contaminante orgânico. Hidrocarbonetos são suscetíveis a abstração de átomos de hidrogênio formando radicais na cadeia carbônica que se ligam ao oxigênio molecular dissolvido formando radicais peroxila que continuam sofrendo reações de oxidação em cadeia podendo, em casos fortuitos, ser transformados completamente em dióxido de carbono. 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, 2003), figura 1.

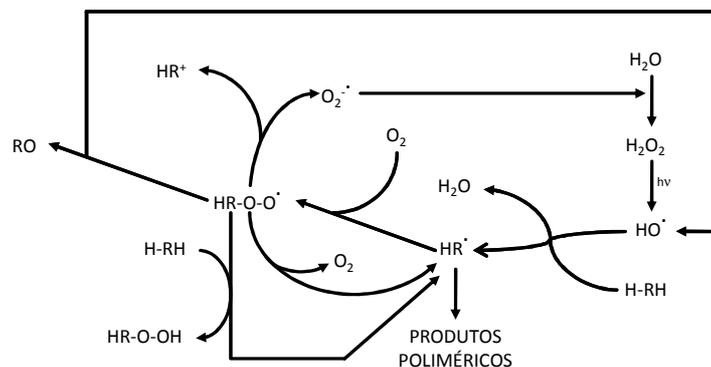
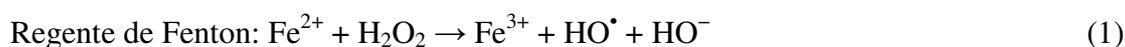
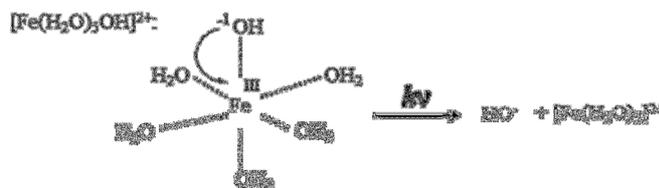


Figura 1 – Esquema de algumas reações possíveis no processo oxidativo avançado empregando-se peróxido de hidrogênio irradiado (U.V.) (Legrini et al., 1993).

A geração de radicais hidroxila por meio dos processos Fenton e foto-Fenton são mostradas nas equações 1 e 2 de modo simplificado.



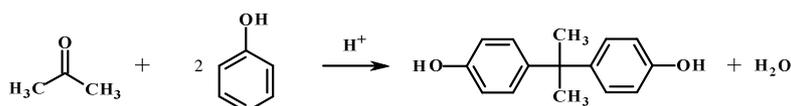
Fotólise de complexos aquosos de Fe^{3+} :



(2)

O bisfenol A (BPA) tem sido amplamente utilizado na fabricação de policarbonatos e resinas epóxi, dentre outros, gerando grande quantidade dessa substância em efluentes industriais, no processo de sua síntese, demandando o desenvolvimento de processos de tratamento eficientes. Estudos recentes indicam que o bisfenol A tenha maior estrogenicidade do que anteriormente reportado. Pequenas doses dessa substância podem causar câncer de próstata, doenças cardiovasculares, diabetes do tipo 2 e anormalidades enzimáticas no fígado segundo Mohapatra et al. (2010).

No presente trabalho estudamos a influência da presença de acetona, um dos reagentes usados na síntese do BPA, equação 3, na eficiência da degradação do BPA em meio aquoso por meio do processo foto-Fenton em reator batelada com recirculação, figura 2. A presença de outros contaminantes orgânicos no meio que se deseja tratar por meio de processo oxidativo avançado pode diminuir a eficiência da degradação de poluentes. Dezotti, Maciel e Sant'Anna (2004) demonstraram a diminuição da eficiência do POA quando da adição de metanol ao meio reacional, fato este que inspirou o desenvolvimento deste trabalho.



(3)

Material e Métodos

Reagentes

Os reagentes empregados no estudo da degradação fotoquímica do BPA apresentam pureza analítica e foram adquiridos das seguintes empresas: Sigma-Aldrich (BPA), Merck S.A. (vanadato de amônio, biftalato de potássio), Vetec Quim. Fina Ltda. (Ác. fosfórico, sulfato ferroso hidratado, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio 30 – 32% supra puro, permanganato de potássio, acetona, hidróxido de sódio), Riedel-de Haen AG (bissulfito de sódio 93%) e foram usados sem purificação adicional.

Determinações analíticas

Os valores do carbono orgânico total (COT) foram obtidos empregando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900, GE Water & Process Technologies Analytical Instruments usando-se como agente oxidante o persulfato de sódio em meio aquoso ácido (condições padrão do aparelho: 1% (v/v) de ácido fosfórico 6M e 30% (v/v) de persulfato de sódio 30% (m/v) são adicionados à amostra da solução a ser analisada, a oxidação sendo feita no estado supercrítico da água). O aparelho foi calibrado usando-se soluções padrão de biftalato de potássio com conteúdo conhecido de carbono.

A concentração do BPA foi determinada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) empregando-se o sistema cromatográfico constituído de bomba Varian 9012, detector ultravioleta Varian 9050, Workstation com software de aquisição e tratamento de dados Star 4.0. As condições analíticas empregadas foram: coluna C-18 (Chromspher, 4,6 mm, 250 mm, 5µm de tamanho de partícula, 100 Å de poro), usando mistura inicial de 70% de metanol e 30% de água contendo 0,2% de ácido fosfórico como fase móvel (fluxo: 1,0 mL.min⁻¹) em modo gradiente, variando-se a composição da fase móvel até 100% de metanol em 14 minutos, mantendo-se 100% de metanol até 17 minutos e retornando à composição inicial em 20 minutos. A detecção foi feita por absorvância em 277 nm.

A concentração do peróxido de hidrogênio foi determinada por meio de permanganometria, inicialmente e no frasco estoque a 30 – 32% como adquirido, e espectrofotometricamente por meio de reação com o vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira e Paterlini, 2005). O método do vanadato de amônio, eficiente para determinações até 500 mg/L, foi empregado nas determinações efetuadas durante os experimentos de degradação do BPA.

Reator fotoquímico

O reator batelada usado no experimento foi um reator microprocessado da marca Atlas Potassium da Syrris Brasil. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo Beta/4, com uma vazão variável. Neste reator acoplou-se uma lâmpada germicida de 36 W, e esta foi envolvida por um tubo de um fluoropolímero transparente a radiação UV (copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno, volume 75,8 mL, dimensões: 6,35 x 4,76 x 4270 mm), conforme Figura 2a. Em alguns experimentos conectou-se uma coluna de “stripping” conforme a figura 2b.

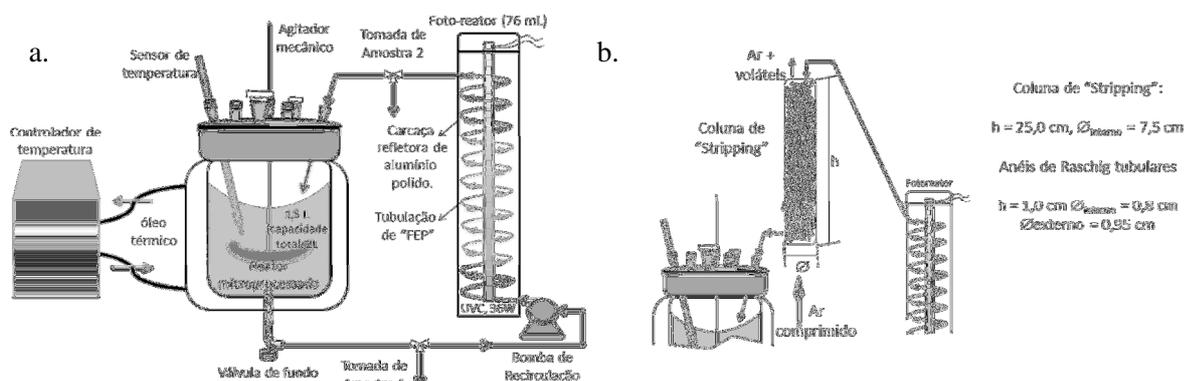


Figura 2 – Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação (a), Conjunto do reator acoplado à coluna de “Stripping” (b).

As amostras destinadas ao estudo da remoção da carga orgânica (TOC) e da remoção do BPA (CLAE) foram retiradas a partir da tomada de amostra 1, figura 2a.

Procedimento geral

Variou-se a concentração inicial dos componentes do reagente de Fenton, da irradiação do meio reacional, da vazão de recirculação, do tipo de impelidor e da presença uma coluna de ‘stripping’ visando identificar a influência de cada um desses parâmetros no processo oxidativo do BPA e na remoção da carga orgânica.

Fixou-se o volume do reator em 1,5 L em todos os experimentos efetuados, empregando-se água destilada. Ao volume do reator foi adicionado 15 mL de acetona em que se dissolveu 37,5 mg de BPA. Nos experimentos a temperatura foi mantida em 25 °C e a velocidade de agitação ajustada para 300 rpm. Experimentos distintos foram efetuados na pesquisa da remoção da carga orgânica (TOC) e na pesquisa da degradação do BPA (CLAE) visando não alterar significativamente o volume do reator durante a coleta das amostras. O impelidor usado nos experimentos, exceto onde for citado, é do tipo âncora.

Para estudar a remoção do BPA durante o POA recolheu-se, ao longo do tempo, 12,5 mL de amostra do meio reacional que foi adicionada a 12,5 mL de metanol (grau CLAE) em um balão de 25 mL, com a finalidade de impedir a continuidade do processo de oxidação (Dezotti, Maciel e Sant’Anna, 2004). Devido à contração de volume, após a mistura atingir a temperatura ambiente, o volume foi ajustado para 25 mL com água desionizada. A análise do BPA foi efetuada por meio de CLAE conforme descrito. A variação da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH ao longo do tempo também foi medida.

Os experimentos para a avaliação da remoção da carga orgânica (TOC) foram efetuados usando-se amostras de 40 mL do meio reacional colhidas ao longo do tempo e o processo oxidativo foi interrompido pelo uso de sulfito de sódio em massa suficiente para eliminar o peróxido de hidrogênio residual.

Resultados e Discussão

Branco de reação

Efetuiu-se a reação na ausência de acetona visando comparar este resultado com os demais obtidos no trabalho em relação à degradação do BPA. A tabela 1 indica as condições de reação empregadas e os resultados obtidos nesse ensaio.

Tabela 1 – Condições de reação e resultados obtidos no “branco” de reação na degradação do BPA.

EXP. N°	pH ₀ [*]	Relação mássica inicial				T (°C)	Lâmpada (UVC, 36W)	Bomba de recirculação (L/h)	Resultados após 120 min. de reação		
		BPA [‡]	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação [#] BPA				% Remoção COT [*]	% de H ₂ O ₂ consumido	
1	2,3	1,00	0,56	0,24	25	ligada	28,6	100%	48	94	

* Não houve variação significativa do pH durante as reações. [‡] Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25 mg/L em água destilada, volume de afluente 1,5 L. [#] foi observado 99% de remoção em 80 minutos, em 120 minutos o sinal do BPA no cromatograma não foi mais detectado. ^{*} notar que, neste caso, a carga orgânica é devida somente à presença de BPA.

Influência da concentração do reagente de Fenton

Variou-se a concentração empregada de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso durante o processo oxidativo (reagente de Fenton) com a finalidade de verificar a influência destes na remoção do BPA e na remoção da carga orgânica, tabela 2. Estes e os demais experimentos foram efetuados na presença de acetona.

Tabela 2 – Condições de reação e resultados obtidos nos experimentos em que se estudou a influência da variação da concentração do reagente de Fenton na degradação do BPA e na remoção da carga orgânica, na presença de acetona.

EXP. N°	pH ₀ [*]	Relação mássica inicial				T (°C)	Lâmpada (UVC, 36W)	Bomba de recirculação (L/h)	Resultados após 120 min. de reação		
		BPA [‡]	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação [#] BPA				% Remoção COT	% de H ₂ O ₂ consumido	
2	2,5	1,00	0,30	0,12	25	ligada	28,6	100 [#]	-	59	
3	2,5	1,00	0,56	0,24	25	ligada	28,6	100 [#]	9	90	
5	2,4	1,00	1,68	0,72	25	ligada	28,6	100 [#]	39	98	
6	2,4	1,00	3,40	1,40	25	ligada	28,6	100 [#]	28	100	
7	2,3	1,00	8,00	3,44	25	ligada	28,6	-	28	100	

* Não houve variação significativa do pH durante as reações. [‡] Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25 mg/L em água destilada contendo 10 mL de acetona por litro de solução a ser tratada, volume de afluente 1,5 L. [#] Em 20 minutos o sinal do BPA no cromatograma não foi mais detectado.

Influência da irradiação U.V. no meio reacional

Com a finalidade de verificarmos a viabilidade do processo Fenton (sem irradiação do meio reacional) efetuou-se um teste de reação com a lâmpada germicida do reator desligada nas mesmas condições do experimento 3.

Tabela 3 – Condições de reação e resultados obtidos nos experimentos em que se estudou a influência da irradiação U.V. na degradação do BPA e na remoção da carga orgânica, na presença de acetona.

EXP. N°	pH ₀ [*]	Relação mássica inicial				T (°C)	Lâmpada (UVC, 36W)	Bomba de recirculação (L/h)	Resultados após 120 min. de reação		
		BPA [‡]	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação [#] BPA				% Remoção COT	% de H ₂ O ₂ consumido	
8	2,5	1,00	0,56	0,24	25	desligada	28,6	14	0	1	

* Não houve variação significativa do pH durante as reações. [‡] Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25 mg/L em água destilada contendo 10 mL de acetona por litro de solução a ser tratada, volume de afluente 1,5 L.

Influência do impelidor usado no processo oxidativo

Efetuiu-se um experimento em que foram repetidas as condições do ensaio 6 trocando-se o tipo de impelidor usado nos experimentos, tipo âncora, por um impelidor constituído de 4 pás inclinadas a 45° (turbina), tabela 4.

Tabela 4 – Condições de reação e resultados obtidos nos experimentos em que se estudou a influência do tipo de agitador na degradação do BPA e na remoção da carga orgânica, na presença de acetona.

EXP. N°	pH ₀ [*]	Relação mássica inicial			T (°C)	Lâmpada (UVC, 36W)	Bomba de recirculação (L/h)	Resultados após 120 min. de reação		
		BPA [‡]	H ₂ O ₂	Fe ²⁺				% Degradação BPA	% Remoção COT	% de H ₂ O ₂ consumido
9	2,4	1,00	3,40	1,40	25	ligada	28,6	100	24	100

* Não houve variação significativa do pH durante as reações. ‡ Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25 mg/L em água destilada contendo 10 mL de acetona por litro de solução a ser tratada, volume de afluente 1,5 L.

Influência da vazão da bomba de recirculação

A vazão de recirculação pode ter influência no processo oxidativo. Experimentos variando-se a vazão de recirculação foram efetuados a partir das condições do experimento 3.

Tabela 5 – Condições de reação e resultados obtidos nos experimentos em que se estudou a influência da vazão de recirculação na degradação do BPA e na remoção da carga orgânica, na presença de acetona.

EXP. N°	pH ₀ [*]	Relação mássica inicial			T (°C)	Lâmpada (UVC, 36W)	Bomba de recirculação (L/h)	Resultados após 120 min. de reação		
		BPA [‡]	H ₂ O ₂	Fe ²⁺				% Degradação BPA	% Remoção COT	% de H ₂ O ₂ consumido
10	2,5	1,00	0,56	0,24	25	ligada	7,3	100 [*]	-	96
11	2,3	1,00	0,56	0,24	25	ligada	13,6	100 [#]	-	97
12	2,5	1,00	0,56	0,24	25	ligada	28,6	100 [*]	-	100

* Não houve variação significativa do pH durante as reações. ‡ Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25 mg/L em água destilada contendo 10 mL de acetona por litro de solução a ser tratada, volume de afluente 1,5 L. * 92% de remoção foi observado em 20 minutos de reação. # 99 % de remoção foi observado em 20 minutos de reação. * Repetição do experimento 2, 99% de remoção observado em 20 minutos.

Influência da presença da coluna de “stripping” no POA e da aeração do meio reacional

No processo oxidativo avançado a matéria orgânica é oxidada fortuitamente até dióxido de carbono sendo eliminada do meio reacional. Na grande maioria dos casos a oxidação gera fragmentos menores e mais oxidados da molécula que se quer eliminar provocando sua degradação, porém não contribuindo para a diminuição da carga orgânica do meio reacional. Os experimentos listados na tabela 6 constituem estudo da influência da presença de uma coluna de “stripping” acoplada na recirculação do reator, após o fotoreator conforme a figura 2b. Excetuando-se a presença da coluna de “stripping” as condições de reação são comparáveis às usadas no experimento 6.

Tabela 6 – Condições de reação e resultados obtidos nos experimentos em que se acoplou uma coluna de “stripping” no reator usado na degradação do BPA e na remoção da carga orgânica, na presença de acetona.

EXP. N°	pH ₀ [*]	Relação mássica inicial			T (°C)	Lâmpada (UVC, 36W)	Bomba de recirculação (L/h)	Vazão de ar comprimido (L/h)	Resultados após 120 min. de reação		
		BPA [‡]	H ₂ O ₂	Fe ²⁺					% Degradação BPA	% Remoção COT	% de H ₂ O ₂ consumido
13	2,3	1,00	3,40	1,40	25	ligada	28,6	800	100	77	100
14	2,4	1,00	3,40	1,40	25	ligada	13,6	800	100	76	100

* Não houve variação significativa do pH durante as reações. ‡ Reações efetuadas empregando-se C₀BPA = 25 mg/L em água destilada contendo 10 mL de acetona por litro de solução a ser tratada, volume de afluente 1,5 L.

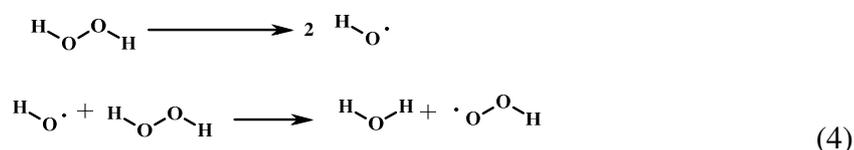
Conclusões

É possível observar pelos resultados obtidos que o BPA é removido do meio reacional após 120 minutos de reação em todas as condições testadas excetuando-se o experimento 8 em que a irradiação U.V. não foi feita sendo, portanto, dominante o processo foto-Fenton na remoção do BPA e da carga orgânica.

A presença de peróxido de hidrogênio no meio reacional, ao final do processo oxidativo, pode indicar condições em que este reagente se apresentava em excesso contribuindo para a formação de radicais peroxila que diminuem a degradação do BPA e a remoção da carga orgânica (Fonseca, J. C. L.; Nogueira, R. F. P. e Marchi, M. R. R.,2010). Nos experimentos estudados (exceto os experimentos 2 e 8) o consumo de peróxido de hidrogênio ao final do processo oxidativo é pelo menos igual a 90%.

A remoção do BPA na presença de acetona ocorre mais rapidamente que na sua ausência – exp. 1, 99% de remoção do BPA em 80 minutos, comparado ao exp. 3 em que a degradação total ocorre em 20 minutos – sugerindo que o BPA ou seus intermediários radicalares possam estar reagindo com a acetona ou derivados dela nas condições empregadas no processo oxidativo.

A mineralização da carga orgânica do reator é influenciada pela concentração do reagente de Fenton (experimentos 2 a 7) e também pela presença da coluna de “stripping” (experimentos 13 e 14). Observou-se aumento da remoção da carga orgânica quando efetuamos experimentos empregando maior concentração do reagente de Fenton nos experimentos 2 a 6. Um maior incremento na concentração do reagente de Fenton, exp. 5 comparado aos exp. 6 e 7, não provocou aumento da mineralização da matéria orgânica presente no reator. Isto pode ser explicado já que a formação dos radicais hidroxila depende da quantidade de peróxido de hidrogênio disponível, porém, um excesso de peróxido de hidrogênio pode inibir a reação pela formação de radicais peroxila (HOO \cdot) mais estáveis, equação 4.



A irradiação do meio reacional é essencial para que ocorra a remoção do BPA – experimento 3 comparado ao experimento 8. O processo dominante na remoção do BPA e da carga orgânica, nas condições estudadas, é o foto-Fenton.

A mudança no tipo de impelidor usado no processo oxidativo não teve influência na remoção da carga orgânica e na remoção do BPA, exp. 6 comparado ao exp. 9.

Pode-se observar que vazões de recirculação maiores promovem maior degradação do BPA quando observamos o percentual de remoção em 20 minutos nos experimentos de 10 a 12. O uso de vazões de recirculação maiores provavelmente permite melhor degradação do BPA pelo maior número de passadas do meio reacional pelo fotoreator.

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

Referências Bibliográficas

- Dezotti, M.; Maciel, R.; Sant'anna Junior, G. L. (2004) Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, **57**, 711-719.
- Fonseca, J.C.L.; Nogueira, R.F.P.; Marchi, M.R.R. (2010), Photo-Fenton process for treating biological laboratory wastewater containing formaldehyde. *Eclét. Quím.* [online]., **35**, 25-33.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun A.M. (1993), Photochemical processes for water treatment *Chemical Reviews*, **93**, 671-698.
- Mohapatra, D.P.; Brar, S.K.; Tyagi, R.D.; Surampalli, R.Y. (2010) Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge – Fate of bisfenol A. *Chemosphere*, **78**, 923-941.
- Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C.; Paterlini, W.C. (2005) Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate. *Talanta.*, **66**, 86-91.
- Nogueira, R.F.P.; Melo, S.A.S.; Trovó, A.G. e Bautitz, I.R. (2009) Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, **32**, 188-197.
- Tang, W.Z. (2003) *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. 1st ed. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Ying-Shiha, M., Chi-Fangaa, S.; Jih-Gawb, L. (2010), Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 320-325