

ESTUDO CINÉTICO E DE MODELAGEM COMPUTACIONAL (CFD) DA REMOÇÃO DO BISFENOL-A POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO REATOR FOTOQUÍMICO CONTÍNUO

Carolina de Souza Mazzaro¹; José Luiz Fejfar²; José Carlos Peres²; Efraim Cekinski²

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

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

Resumo. O bisfenol-A (BPA) é empregado na fabricação de produtos como resina epóxi e de policarbonatos sendo um desregulador endócrino. Seu lançamento indiscriminado no meio ambiente é problemático por se tratar de um composto recalcitrante e tóxico. Neste trabalho avaliou-se a degradação deste composto por meio de processos oxidativos avançados em um foto reator contínuo através de experimentos para determinar as condições ótimas de processo e simulações computacionais para compreender o escoamento em seu interior. O escoamento no reator foi previsto usando fluidodinâmica computacional. Para maximizar a quantidade degradada de BPA e evitar o uso excessivo de reagentes, foram efetuados experimentos variando-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, dos íons ferrosos e do poluente BPA. A análise do processo de degradação foi realizada por meio da coleta de dados do carbono orgânico total (COT) e por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O campo de velocidades exibiu comportamento helicoidal devido à posição tangencial da alimentação do reator. Obteve-se o melhor cenário, $[Fe^{2+}] = 10,0 \text{ mg. L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 186,0 \text{ mg. L}^{-1}$, com 100% de oxidação de BPA, 54,8% de remoção COT – o que provavelmente indica a formação de intermediários de reação – e 62,5% de remoção H_2O_2 .

Introdução

Cerca de três milhões de toneladas de bisfenol-A (BPA) são produzidas por ano (Burrige, 2003). Este composto orgânico é utilizado na fabricação de mamadeiras, resinas epóxi, equipamentos esportivos e dispositivos médicos. Os efluentes industriais que contém BPA apresentam potencial de contaminação de corpos d'água e bioacumulação na cadeia alimentar.

A estrutura molecular do BPA (Figura 1) mimetiza o hormônio feminino estrógeno em nosso organismo. Os efluentes industriais que contém BPA apresentam potencial de contaminação de corpos d'água e bioacumulação na cadeia alimentar, razão pela qual a sua exposição à fetos, bebês e crianças pequenas tem sido alvo de crescente preocupação. Além disso, ele também é resistente à degradação por microrganismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento (Pérez-Moya, 2017). Enquanto que métodos físico-químicos tradicionais, como filtração, adsorção em carvão ativado e membranas, apenas transferem os poluentes de uma fase à outra, sem destruí-los (Sharpless e Linden, 2003).

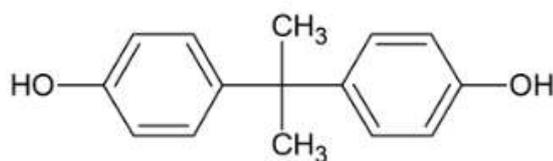


Figura 1 - Estrutura molecular do bisfenol A

Métodos físico-químicos tradicionais, como filtração, adsorção em carvão ativado e membranas, apenas transferem os poluentes de uma fase à outra, sem destruí-los (Sharpless e Linden, 2003). Os processos oxidativos avançados (POAs) são tratamentos promissores

tratamentos para a efetiva degradação de poluentes industriais (Pérez-Moya, 2017). A base dos POAs é a geração de uma espécie radicalar a partir de uma fonte de radiação como luz ultravioleta (UV) e agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio. Os POAs geram o radical hidroxila (HO^\bullet) como espécie oxidante que ataca o poluente. Este radical possui um alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a oxidação total ou parcial, em tempos relativamente curtos, de praticamente todas as classes de compostos orgânicos tóxicos. A formação do radical nos POAs pode ocorrer por reações envolvendo oxidantes fortes (peróxido de hidrogênio), semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco), reações redox, dentre outros (Teodosio, 2015).

O presente trabalho visa estudar o processo de degradação de BPA em um reator fotoquímico anular contínuo através do processo foto-Fenton e também verificar como o escoamento em seu interior afeta a reação. Para determinar as condições experimentais ótimas, analisou-se a cinética de degradação do BPA no reator e a influência da concentração inicial do reagente de Fenton (peróxido de hidrogênio e íons ferrosos) na eficiência de degradação. Como complemento à parte experimental, foram feitas simulações do campo de velocidades no reator usando a fluidodinâmica computacional (CFD) para verificar como é ocorre a mistura das espécies no reator.

Material e Métodos

Os foto reatores ilustrados na Figura 2, apresentam volume útil de 390 mL cada, e é acoplado a três tanques de armazenamento, a partir das quais as soluções de Fe^{2+} e de H_2O_2 (cada uma num tanque âmbar de 8 L) e BPA (num tanque de 20 L revestido com papel alumínio) são bombeadas empregando-se, bombas pistonadas.

Os fluxos dos reagentes e do BPA são misturados em conectores “Y” antes da entrada nos 2 foto-reatores anulares em série. A irradiação contém uma lâmpada UVC da marca Philips, modelo MASTER PL-L 36W/840/4P 1CT, alojada em um tubo de quartzo de 44 mm de diâmetro externo, o qual é alojado em um tubo de aço inox 304 com 57 mm de diâmetro interno. Pontos amostrais foram realizados antes, entre e após os dois reatores anulares (Figura 2).

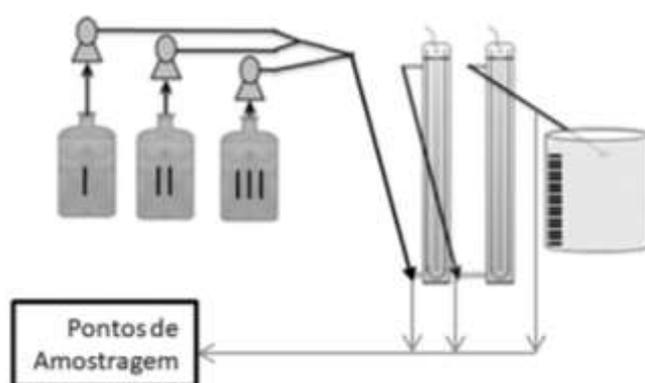


Figura 2 - Reator contínuo usado nos experimentos

Procedimento geral dos ensaios de degradação do bisfenol A

Os ensaios de degradação do BPA foram realizados no reator contínuo descrito na Figura 2 e em temperaturas entre 21 e 24°C.

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados nos experimentos realizados.

Tabela 1 - Relação de reagentes e fabricantes

Reagente	Marca/Fabricante
Ácido fosfórico P.A.	Sigma Aldrich, Co.
Ácido sulfúrico 95-98%	Sigma Aldrich, Co.
Bisfenol A P.A.	Sigma Aldrich, Co.
Hidrogeno-ftalato de potássio	Merck S.A.
Metanol, CHROMASOLV para HPLC	Sigma Aldrich, Co.
Peróxido de hidrogênio 30%-32% Supra Puro	Merck S.A.
Persulfato de sódio P.A.	Sigma Aldrich, Co.
Sulfato ferroso P.A.	Sigma Aldrich, Co.
Sulfito de sódio P.A.	Riedel-De-Haën Ag Seelze-Hannover.
Vanadato de amônio P.A.	Sigma Aldrich, Co.

Fonte: Autor

Preparou-se a solução de BPA com um dia de antecedência a cada ensaio. A concentração na entrada do reator é de $30,0 \text{ mg. L}^{-1}$, e levou-se em consideração a taxa de diluição da vazão de BPA.

A vazão da bomba do tanque de BPA é de $3,13 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$ e a vazão total na entrada do reator $3,36 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$. A concentração calculada, para o tanque de BPA ($32,2 \text{ mg.L}^{-1}$) foi preparada em um tanque com 20 L de água destilada e a respectiva massa de BPA.

Manteve-se sob agitação constante durante praticamente um dia, para a solubilização ser completa. Durante todo o tempo de agitação, de preparo e realizações dos ensaios, o tanque de BPA ficou coberto com folhas de papel alumínio, para que não houvesse nenhuma interação do reagente com a radiação proveniente das lâmpadas do laboratório.

A solução de Fe^{+2} foi preparada empregando-se água destilada e acidificada empregando-se solução diluída de ácido sulfúrico para o controle do pH. As massas descritas são do íon de Fe^{+2} que foram calculadas pelo percentual correspondente no sulfato ferroso hidratado.

A solução estoque de H_2O_2 foi titulada por permanganometria. Realizou-se o preparo da solução de Fe^{+2} e de H_2O_2 em tanques âmbar de 8 L para evitar a ocorrência de reações catalisadas pela luz visível. A diluição dos reagentes bombeados, após a mistura, no reator contínuo, foi considerada nos cálculos sendo os valores iniciais expressos após esse cálculo teórico de diluição.

As bombas apresentavam vazões de $3,13 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$ para o $\text{BPA}_{(aq)}$; $0,11 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$ para o $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ e $0,12 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$ para o $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$.

A vazão total calculada na entrada do reator foi $3,36 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$ e a concentração para o tanque de entrada de BPA foi de $32,2 \text{ mg.L}^{-1}$. A Tabela 2 lista as condições iniciais dos testes efetuados.

Tabela 2 - Condições empregadas no estudo de degradação de bisfenol A.

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg. L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg. L ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Lâmpadas Ligadas
1	100,60	10,00	25,0	2,74	2
2	15,24	10,00	24,5	2,76	2
3	161,01	5,00	25,5	2,57	2
4	40,25	5,00	23,0	2,56	2
5	40,25	15,00	26,0	2,55	2
6	100,63	17,07	23,5	2,56	2
7	100,63	2,93	26,0	2,42	2
8	100,63	10,0	23,5	2,40	2
9	161,00	15,0	18,0	2,39	2
10	100,63	10,0	25,0	2,55	2
11	100,63	10,0	19,5	2,40	2
12*	186,01	14,21	25	2,55	2

* Ponto de ótimo estequiométrico

Determinações analíticas

Amostras foram retiradas manualmente nos três pontos indicados na Figura 2. 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)).

Do meio reacional, foram coletadas amostras de 80 mL e a reação de oxidação foi impedida de prosseguir empregando-se quantidade estequiométrica de sulfito de sódio em relação ao peróxido de hidrogênio inicialmente presente.

O BPA, durante os experimentos de degradação, foi quantificado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A reação de oxidação foi cessada com adição de 10 mL de metanol no balão volumétrico contendo a amostra e o menisco posteriormente acertado com água deionizada.

As amostras foram quantificadas por meio de padronização externa empregando-se um cromatógrafo Infinity 1260 (Agilent Technologies), constituído de bomba quaternária, sistema de injeção automático, compartimento de coluna termostatizado e sistema de detecção por rede de diodos. Empregou-se uma coluna de fase reversa C-18 (Agilent Nucleosil - 100-5 C18 - 4,0 x 125 mm) e como fase móvel uma mistura contendo 65 % de metanol grau cromatográfico e 35% de água deionizada contendo 0,2% de ácido fosfórico (V/V).

Variou-se a composição da fase móvel para 100% em 5 minutos, mantendo-se 100% de metanol por minutos, retornando à composição inicial de análise em 7 minutos e mantendo-se essa composição por mais 3 minutos, totalizando 10 minutos de análise. A fase móvel foi filtrada em membrana de celulose (0,45 µm). O fluxo empregado foi de 0,5 mL min⁻¹ e a coluna foi termostatizada em 30,0 °C. A análise foi efetuada em modo gradiente, injetando-se 5 µL da amostra preparada com metanol e a detecção feita por absorbância em 277nm.

A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por espectrofotometria empregando-se um espectrofotômetro de feixe simples LaMotte (SmartSpectro) pelo método do vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira, & Paterlini, 2005).

As variações de pH do meio reacional foram medidas em cada coleta de amostra empregando-se um pHmetro B474 (Micronal), munido de eletrodo de vidro, e por meio de um termopar HT680A (Electro-therm).

Otimização das condições reacionais

O software Minitab® foi utilizado para o estudo da otimização de superfície de resposta (RSM) que são técnicas matemáticas e estatísticas que definem relações entre a resposta e as variáveis independentes, tanto individuais quanto combinadas. A RSM gera um modelo matemático que apresenta uma função resposta, inicialmente desconhecida e que engloba todas as variáveis independentes estudadas e possíveis erros estatísticos.

Esta técnica engloba três etapas importantes: a determinação dos valores de resposta para os parâmetros independentes, a seleção do modelo experimental e obtenção dos gráficos da superfície de resposta e dos pontos ótimos. Nesse modelo as variáveis precisam ser codificadas variando de $-\alpha$ a $+\alpha$, para que todos os pontos de análises sejam considerados (Anjum, Tasadduq e Al-Sultan, 1997; Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2002; Baş e Boyacı, 2007; Rodrigues e Iemma, 2009).

O ponto estacionário (ponto mínimo ou máximo) de uma equação de segunda ordem, Equação (1), é o ponto em que a primeira derivada da função é igual à zero Equações (2) e (3). (Guimarães, 2018)

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = \beta_1 + 2\beta_{11} x_1 + \beta_{12} x_2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = \beta_2 + 2\beta_{22} x_2 + \beta_{12} x_1 = 0 \quad (3)$$

Simulação do escoamento no reator

As simulações do campo de velocidades no reator foram efetuadas no CFX 19.0 na (ANSYS Inc., Canonsburg, EUA) com o intuito de verificar como ocorre a mistura dos componentes em seu interior. A geometria de um foto reator foi reproduzida num modelo computacional e discretizada com uma malha hexaédrica para reduzir a contagem total de elementos e consumir menos memória no processamento.

O escoamento foi simulado para água a 25 °C em regime laminar, já que o número de Reynolds das condições experimentais era 42,4. A alimentação do reator foi introduzida considerando um perfil de velocidades pistonado e especificado pela vazão volumétrica total após a mistura das correntes dos tanques ($3,36 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$). A saída foi especificada como descarga atmosférica (pressão relativa nula). As paredes foram consideradas lisas e sem deslizamento. A solução numérica foi considerada convergida quando o valor máximo dos resíduos das equações (critério MAX) foi inferior a $1,0 \cdot 10^{-4}$.

Para assegurar a convergência das malhas – a quantidade de nós a partir da qual a solução numérica não se altera – foram conduzidas simulações aumentando a quantidade de divisões longitudinais e radiais da malha até que a diferença de pressão entre a entrada e a saída não apresentasse variação significativa.

Resultados e Discussão

Análise experimental da degradação de bisfenol-A

É interessante frisar que, as concentrações adotadas e as combinações de dados, teve-se por base os pontos aleatórios do Minitab®. Na figura 3, observa-se a região mais escura, que

corresponde a faixa na qual há os menores valores de TOC^R e na qual encontra-se o ponto de ótimo de trabalho.

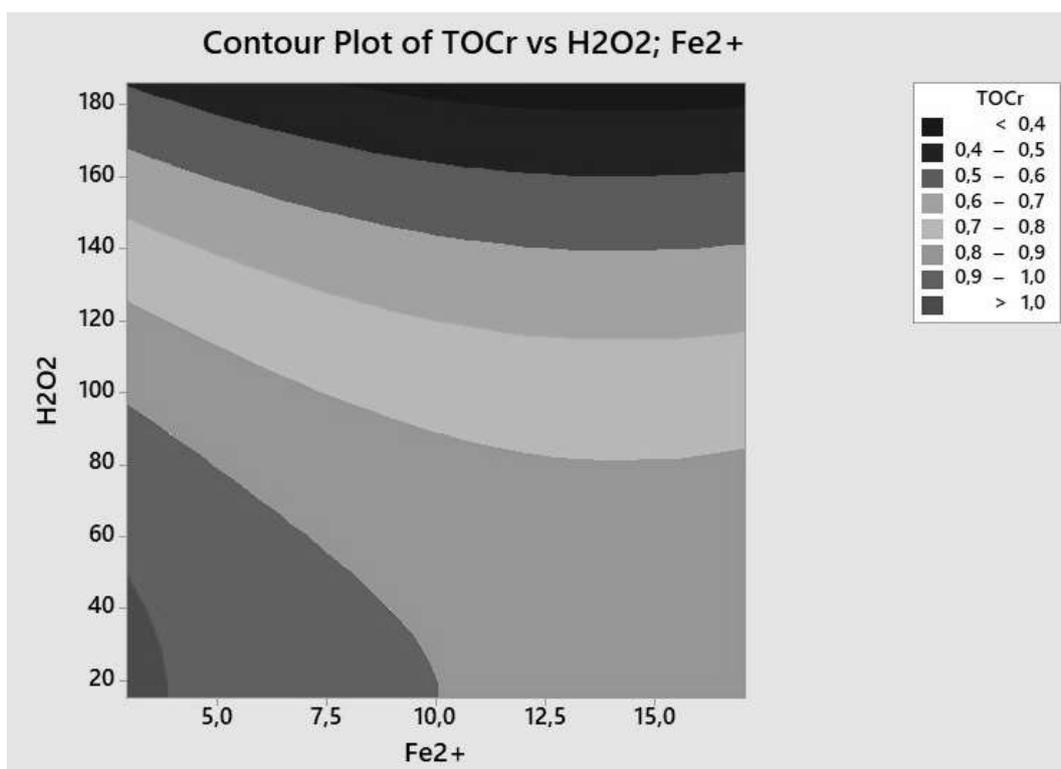


Figura 3 - Gráfico da Superfície de Resposta

A Tabela 3 mostra as porcentagens finais de remoção de matéria orgânica, BPA, e peróxido de hidrogênio nos experimentos realizados, no processo oxidativo.

Tabela 3 - Percentuais de remoção nos experimentos efetuados.

Experimento	% de oxidação BPA	% remoção COT	% remoção H ₂ O ₂
1	100%	64,5%	62,1%
2	80,0%	11,7%	78,9%
3	100%	39,2%	45,8%
4	92,0%	5,37%	57,1%
5	87,0%	7,90%	90,6%
6	100%	28,2%	82,8%
7	97,2%	10,4%	31,7%
8	99,8%	26,1%	51,6%
9	100%	48,9%	57,8%
10	100%	22,7%	64,1%
11	100%	21,0%	47,0%
12*	100%	59,9%	58,4%

*Ponto de ótimo

Na Figura 4, observa-se os pares de concentrações de entrada do sistema reacional de Fe₂⁺ e H₂O₂, respectivamente na legenda. Ambas concentrações influenciam na porcentagem final de Carbono Orgânico Total existente no meio após a reação.

A função do COT nesse estudo é quantificar quanto BPA não sofreu oxidação. Assim, a partir do gráfico constata-se que com o aumento da concentração de H₂O₂ aumenta-se a degradação do BPA, contudo para a concentração de Fe₂⁺ não é válida a mesma relação.

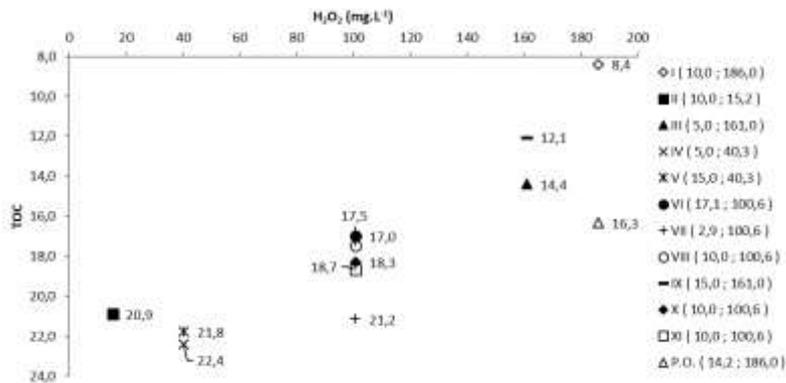


Figura 4 – Porcentagem de COT removido em função da concentração inicial de H₂O₂

Análise computacional do escoamento no reator

A Figura 5 mostra como a diferença de pressão entre a entrada e a saída do modelo do reator é afetada pela discretização do domínio computacional. As variações de pressões, na entrada e na saída, foram inferiores a 5,60% para malhas com 5449 elementos ou mais. A quantidade de divisões longitudinais e radiais foi aumentada até que a diferença de pressão entre a entrada e a saída entre as malhas fosse menor que 1%

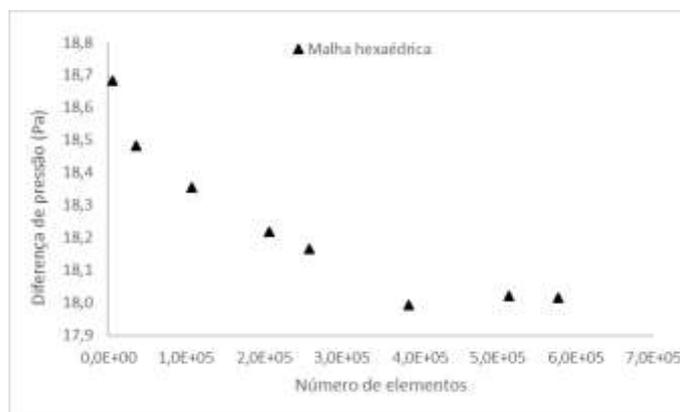


Figura 5 - Estudo de convergência de malha do modelo computacional do reator.

O grau de refino da malha interferiu na captura das regiões de recirculação presentes no reator. A Figura 6 ilustra uma malha com 5449 elementos, a partir da qual se deu a convergência dos resultados. O resultado obtido com a segunda malha, apresentou uma única zona de recirculação na região de entrada do reator, indicando uma potencial zona morta. Com a utilização da primeira malha foram previstas duas zonas de recirculação nesta região – Figura 6. Efeito semelhante foi observado por Peres et al. (2015) para um reator anular também com entrada tangencial, porém com dimensões maiores do que o estudado aqui.

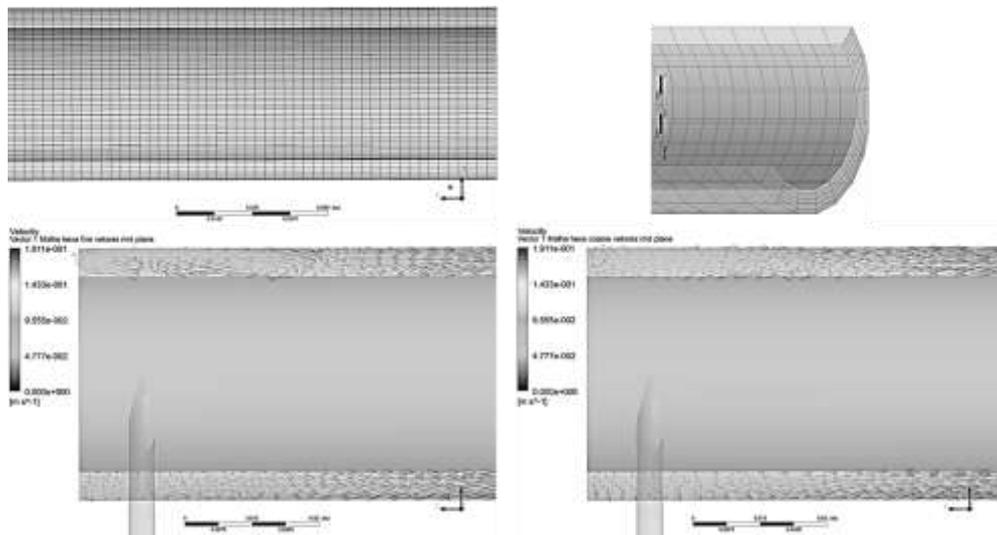


Figura 6 - Influência da Discretização do Domínio no Escoamento

A Figura 7 extraída de Peres et al. (2015), é o resultado do estudo em CFD de lâmpada de 2,5 cm de diâmetro e vazão de entrada de 30 L.h^{-1} em escoamento turbulento, sendo utilizando o modelo de turbulência $k-\omega$ para modelá-lo. As zonas de recirculação são mais nítidas e perceptíveis. Esta qualidade de análise deve-se a geometria da malha e ao refinamento da malha que contém 1 175 448 elementos, possibilitando a melhor caracterização do escoamento.

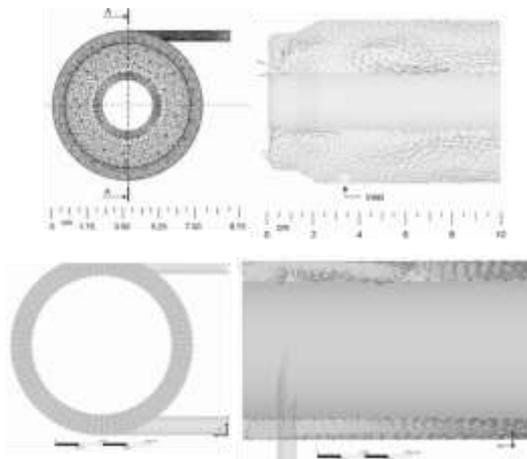


Figura 7 - Efeito da geometria de malha na identificação de zonas de recirculação (Fonte: Peres et al.,2015)

O padrão de escoamento no reator está indicado na Figura 8. Devido à posição tangencial da entrada do reator, o fluido tende a seguir um movimento em espiral seguindo a curvatura das paredes. Com a perda de energia pelo cisalhamento com as paredes, o movimento em espiral vai sendo atenuado até que se transforma num escoamento seguindo o padrão esperado para um sistema anular, com deslocamento paralelo ao eixo do reator e sem rotação até atingir a saída. Desta forma, a maior tendência de mistura ocorre na entrada do reator até um oitavo de seu comprimento, 4,8 cm, já que a distância percorrida pelo fluido aumenta devido ao movimento espiralado (em comparação com um movimento retilíneo ao longo do eixo do reator).

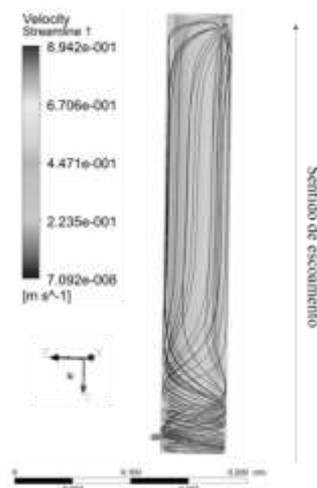


Figura 8 - Padrão de escoamento do reator evidenciado o movimento espiralado

Conclusões

A degradação de BPA pelo processo foto-Fenton em um foto reator anular exibiu ponto de ótimo com 100% de oxidação de BPA, 59,9% de remoção de COT e 58,4% de remoção de H_2O_2 . O aumento das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} mostrou que a degradação foi maior, sendo validado pelos valores inferiores de COT.

O modelo COT foi formulado em função das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na entrada do sistema reacional. Efetuou-se o estudo pela RSM sendo encontrado o ponto ótimo para as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , onde o teor de COT seja mínimo.

Através de simulações em CFD, verificou-se que o escoamento no reator tende a seguir um movimento espiralado em função da posição tangencial da entrada, depois alterado para um perfil parabólico pela perda de energia ao longo do reator. O trecho espiralado apresenta maior possibilidade de mistura devido ao aumento da distância percorrida pelo fluido. A convergência de malhas foi obtida com 5449 elementos e exibiu padrão semelhante a estudos similares na literatura.

Referências Bibliográficas

- Anjum, M. F.; Tasadduq, I.; Al-Sultan, K. (1997) *Response surface methodology: A neural network approach*. European Journal of Operational Research, 101(1), 65-79.
- Barros Neto, B. D.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. (2002) *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2ª. ed. Campinas: UNICAMP
- Baş, D.; Boyacı, I. H. (2007) *Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology*. Journal of Food Engineering, 78, 836-845.
- Burridge, E. (2003) *Bisphenol A Product Profile*. Europe Chemistry News. 17, 14-20.
- Guimarães, H. V. (2018) *Análise da degradação de bisfenol-A em um reator fotoquímico por meio de fluidodinâmica computacional*. Escola de Engenharia Mauá. São Paulo.
- Peres, J. C. G. (2013) *Análise de um reator fotoquímico anular usando fluidodinâmica computacional*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- Peres, J. C., Silveira, U. D., Teixeira, A. C., Guardani, R.; JR., A. D. (2015) *Study of an Annular Photoreactor with Tangential Inlet and Outlet: I. Fluid Dynamics*. Chem. Eng. Technol., 38, 311-318.
- Pérez-Moya, M., Kaisto, T., Navarro, M., & Del Valle, L. J. (2017) *Study of the degradation performance (COT, BOD, and toxicity) of bisphenol A by the photo-Fenton process*. Environmental Science and Pollution Research, 24(7), 6241-6251.

- Rodrigues, M. I.; Iemma, A. F. (2009) *Planejamento de experimentos e otimização de processos*. 2^a. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor.
- Sharpless, C. M.; Linden, K. G. (2003) *Experimental and Model Comparisons of Low- and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H₂O₂ Assisted UV Photodegradation of N-Nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water*. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 1933-1940.