

ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DO BISFENOL-A POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO EMPREGANDO REATOR FOTOQUÍMICO EM MODO BATELADA COM RECIRCULAÇÃO

Nicolas Macedo de Castro¹; José Luiz Fejfar²

¹ Aluno 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), um dos compostos mais comuns dentre a classe dos bisfenóis, foi muito comumente empregado em reações de polimerização na síntese de policarbonatos e resinas epóxi. Neste trabalho avaliou-se a remoção do BPA empregando um processo oxidativo avançado (POA, foto-Fenton). O POA foi efetuado empregando-se contaminação artificial de água com BPA. O sulfato de ferro II, o peróxido de Hidrogênio e uma solução aquosa de ácido sulfúrico (P.A.) foram usados no POA empregando-se um reator batelada com recirculação. As amostras, após o POA, foram analisadas em um analisador de Carbono Orgânico Total (COT) e por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Por meio de metodologia de superfície de resposta foi efetuada otimização da quantidade de carbono orgânico. Empregando-se os valores de remoção do COT após 60 min, em pH médio de 2,56; temperatura de 28°C e agitação contínua a 300 rpm foi obtido um modelo de equação, de acordo com a metodologia de superfície de resposta: COT_R (resíduo normalizado) = $0,8790 - 2,1700 \cdot m_{(Fe^{2+})} - 0,4819 \cdot m_{(H_2O_2)} + 9,5600 \cdot m_{(Fe^{2+})} \cdot m_{(Fe^{2+})} + 0,0725 \cdot m_{(H_2O_2)} \cdot m_{(H_2O_2)}$, todas as variáveis estão definidas em massa (g).*

Introdução

O presente trabalho tem por finalidade o estudo da remoção do BPA em um processo oxidativo – foto-Fenton. O BPA foi muito utilizado na fabricação de resinas epóxi e policarbonatos (Hideyuki et al. ,2004). O BPA é um desregulador endócrino e sua utilização é muito discutida atualmente (Jamie, 2018) podendo contaminar corpos d'água e entrar na cadeia alimentar contaminando os seres vivos. O depósito de substâncias que são Interferentes Endócrinos (do inglês EDCs, *endocrine disrupting chemicals*) nos rios, em contato com os anfíbios, contribuiu para uma alteração no processo de multiplicação celular dos mesmos, alterando a estrutura e função dos órgãos, modificando a sua habilidade de reprodução. Constatou-se (Metcalf et al. ,2000) que houve alterações de traços sexuais em peixes, répteis, pássaros, entre outras espécies expostas a interferentes endócrinos, no meio ambiente. Muitos medicamentos podem atuar como desreguladores endócrinos sendo o problema agravado pelo descarte ou tratamento inadequados dos mesmos. O BPA é parcialmente removido do meio aquoso por meio de tratamentos convencionais de água. Existem outros métodos para a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso além do POA, como por exemplo a utilização de ultrassom (Dietrich et al. ,2017) e processos adsortivos.

Este trabalho tem como objetivo a análise da cinética da reação foto-Fenton na degradação do BPA e sua otimização levando em conta as concentrações iniciais dos reagentes empregados no POA e o estudo da variação do COT variando-se as condições iniciais de processo para otimizar o POA por meio do método estatístico de superfície de resposta.

Material e Métodos

Para o estudo da degradação do BPA utilizaram-se os reagentes: Sulfato de ferro hepta-hidratado P.A.; Peróxido de hidrogênio a 30% (100 volumes); Ácido sulfúrico P.A. e o bisfenol A P.A. (todos os reagentes e substâncias utilizadas para as análises de COT, CLAE e espectrofotometria foram usados sem purificação posterior e adquiridos da Sigma Aldrich).

A reação foi efetuada em um reator de vidro encamisado (Figura 1), termostatizado e acoplado, por meio de recirculação, a um reator fotoquímico (carcaça de aço inox 304 e lâmpada UVC de 36 W alojada em tubo de quartzo). A recirculação entre os reatores foi feita empregando-se bomba de diafragma e tubos de fluoropolímero (FEP), quimicamente resistentes. O volume total no reator de vidro é de 2 litros de solução enquanto o volume do reator fotoquímico é de 400 mL.

Amostras coletadas ao longo do processo foram analisadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE, modelo 1260 Infinity marca Agilent) e quanto à remoção da carga orgânica por meio da análise do carbono orgânico total (COT, Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900 (GE Water&Process Technologies Analytical Instruments)). Para a análise em CLAE, foi empregada uma coluna de fase reversa C-18 (Agilent Nucleosil - 100-5 C18 - 4,0 x 125 mm). Como fase móvel, empregou-se uma mistura contendo 65 % de metanol grau cromatográfico e 35% de água deionizada acidificada com 0,2% de ácido fosfórico (V/V). A composição da fase móvel foi variada para 100% de metanol em 5 minutos, retornando à composição inicial de análise em 7 minutos e mantendo-se essa composição por mais 3 minutos, totalizando 10 minutos de análise, modo gradiente. A fase móvel foi filtrada em membrana de celulose (0,45 μm) antes da análise por CLAE. A vazão empregada foi de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a coluna foi termostatizada em $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise foi efetuada injetando-se 5 mL da amostra preparada com metanol e a detecção feita por absorvância em 277 nm.

Para cessar as reações de oxidação foi adicionado metanol à amostra destinada à cromatografia líquida e quantidade estequiométrica de sulfito de sódio em relação ao peróxido de hidrogênio para a análise do COT.

O peróxido de hidrogênio foi analisado por meio de método colorimétrico utilizando-se solução de Vanadato de Amônio.

Foi utilizada metodologia de superfície de resposta na otimização do POA. A Figura 1, apresenta o esquema do reator utilizado no POA.

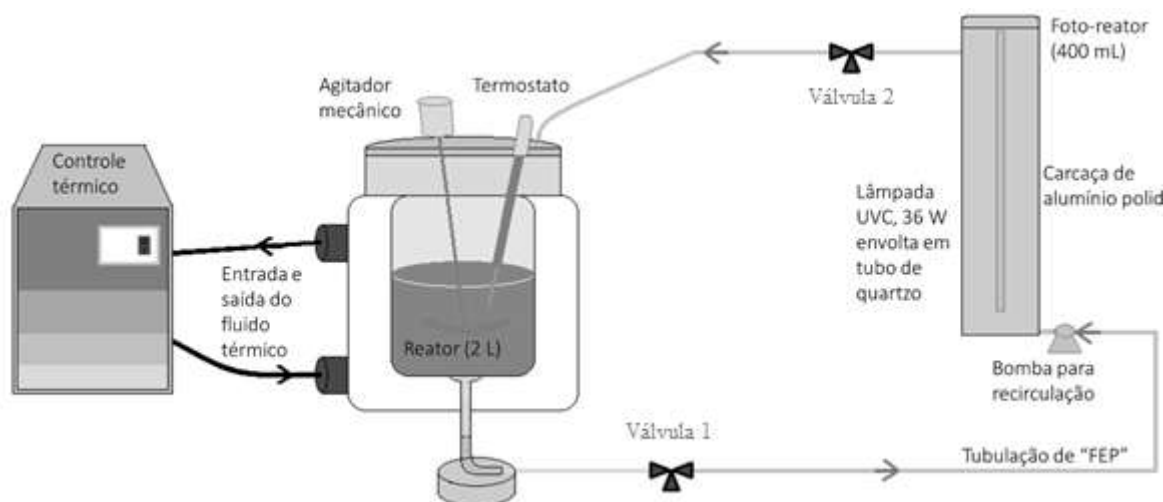


Figura 1– Esquema do reator batelada com recirculação e termostatizado utilizado no processo de POA para a degradação de BPA.

O controle térmico do reator foi realizado utilizando um fluido de silicone, Figura 1. O controle da temperatura é necessário devido ao aumento da temperatura ocasionado pela utilização da lâmpada ultravioleta e à exotermia da reação de oxidação do BPA. Este fluido encamisado o reator de capacidade de 2 L. A solução com BPA é misturada por um agitador mecânico tipo âncora. Empregou-se a válvula 1 para a retirada das amostras para o estudo. A válvula 2 teve como propósito a limpeza do reator.

A solução aquosa contendo BPA foi previamente preparada em frasco âmbar na concentração de aproximadamente 30 mg/L empregando-se água destilada. Amostras do meio

aquoso contaminado contido no reator, no POA, foram coletadas em frascos contendo metanol ou sulfito de sódio para cessar o POA em tempos definidos.

O reator foi carregado com 2 litros de solução aquosa de BPA acidificada no início do processo oxidativo. Os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio, foram adicionados ao reator e a contagem do tempo de reação foi iniciada. Durante o processo oxidativo a agitação foi mantida em 300 rpm, a temperatura em 28 °C e a lâmpada UVC ligada. Amostras do meio aquoso contido no reator foram retiradas para análise nos tempos de 5; 15; 25; 35; 60; 90 minutos após a adição do peróxido de hidrogênio. O pH e a concentração de peróxido de hidrogênio também foram determinados nessas amostras. Após o processo oxidativo, o reator foi lavado recirculando-se água destilada.

Testes foram efetuados empregando-se diferentes quantidades de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio visando a otimização da remoção do poluente estudado e da carga orgânica. As quantidades de reagentes empregadas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores mássicos, em gramas, dos reagentes empregados ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, H_2O_2) e do inibidor, Sulfito de Sódio (Na_2SO_3), de acordo com os parâmetros do método.

	$-a$	$-I$	0	$+I$	$+a$
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,0292	0,0498	0,0996	0,1494	0,1700
H_2O_2	0,3552	0,9381	2,3457	3,7525	4,3354
Na_2SO_3	0,0023	0,0060	0,0150	0,0239	0,0276

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória respeitando a metodologia de superfície de resposta. Esta metodologia foi calculada utilizando-se o software Minitab (Minitab INC, 2017 para análises da superfície de resposta), e consistiu de oito valores fixados, sendo eles, quatro quadráticos e quatro axiais. Além da quantidade de valores adotados como centrais. Para este projeto foi utilizado quatro pontos centrais. A representação dos pontos amostrais é apresentada na Figura 2.

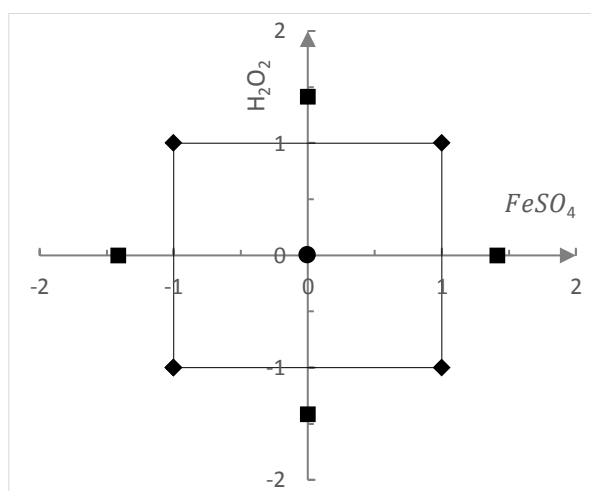


Figura 2– Representação dos dados característicos em modelo de superfície de resposta. Os pontos \blacklozenge representam os valores quadráticos, os \blacksquare representam valores axiais, e o \bullet representa o ponto central.

Todos os resultados obtidos (COT e CLAE) foram analisados considerando-se uma confiança de 97,5% dos dados amostrais. Isto foi realizado com o intuito da identificação da análise dos erros entre as amostras, sendo alguns resultados desconsiderados.

Resultados e Discussão

O BPA, possui características de desregulador endócrino e processos de remoção

eficientes desta substância são necessários à sociedade.

Na Tabela 2 apresentam-se os experimentos em sua ordem de realização, e os valores em massa de acordo com a Figura 2.

Tabela 2 – Representação dos experimentos realizados em ordem das suas realizações.

Índice / reação nº	Ordem	$FeSO_4$	H_2O_2	Relação
8	1	0,0996	4,3350	(0, + α)
9	2	0,0996	0,3553	(0, - α)
4	3	0,0498	3,7522	(-1, +1)
2	4	0,0498	0,9381	(-1, -1)
1	5	0,1494	3,7522	(+1, +1)
10	6	0,1494	0,9381	(+1, -1)
5	7	0,0996	2,3452	(0, 0)
7	8	0,0292	2,3452	(- α , 0)
6	9	0,0996	2,3452	(0, 0)
3	10	0,1700	2,3452	(+ α , 0)
11	11	0,0996	2,3452	(0, 0)
12	12	0,0996	2,3452	(0, 0)

O índice está citado para facilitar a indicação do experimento. A coluna “relação” representa a correlação entre a Figura 2 e os valores mássicos da Tabela 1. O primeiro valor dentro dos parênteses representa a massa de Sulfato de Ferro II, e o segundo valor, a massa de Peróxido de Hidrogênio.

A remoção do BPA, na maioria dos experimentos, nos primeiros 5 minutos, foi próxima da totalidade, considerando-se o limite de detecção do método cromatográfico. O BPA não foi detectado, em todos os experimentos, a partir dos 25 minutos do POA. A remoção do BPA e do COT durante o processo oxidativo tem um comportamento aparentemente exponencial ao longo do tempo (Figura 3).

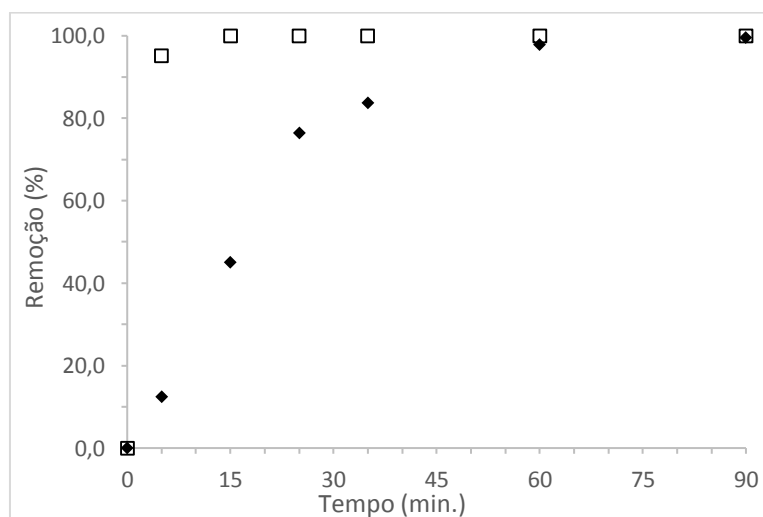


Figura 3– Representou-se o experimento de índice 11 (Tabela 2), a remoção dos valores ◆, representam o COT, e os valores □, o BPA em CLAE a partir da reação em POA.

Empregando-se os resultados obtidos no experimento de índice 11 (Tabela 2), contendo 1,1728 g/L de peróxido de hidrogênio em conjunto com 0,0498 g/L de Sulfato de Ferro II em pH médio de 2,60 e temperatura de 28°C, houve remoção de aproximadamente 95,1% do BPA inicial, após 5 minutos de reação, e 97,9% do carbono orgânico após 60 minutos.

Quanto à remoção da carga orgânica, na maior parte dos experimentos, notou-se que em 60 minutos de POA a remoção ficou acima de 90% utilizando-se COT. A Figura 4 mostra os cromatogramas obtidos na degradação de BPA no tempo inicial e em 5 minutos de reação na

reação 11 (Tabela 2).

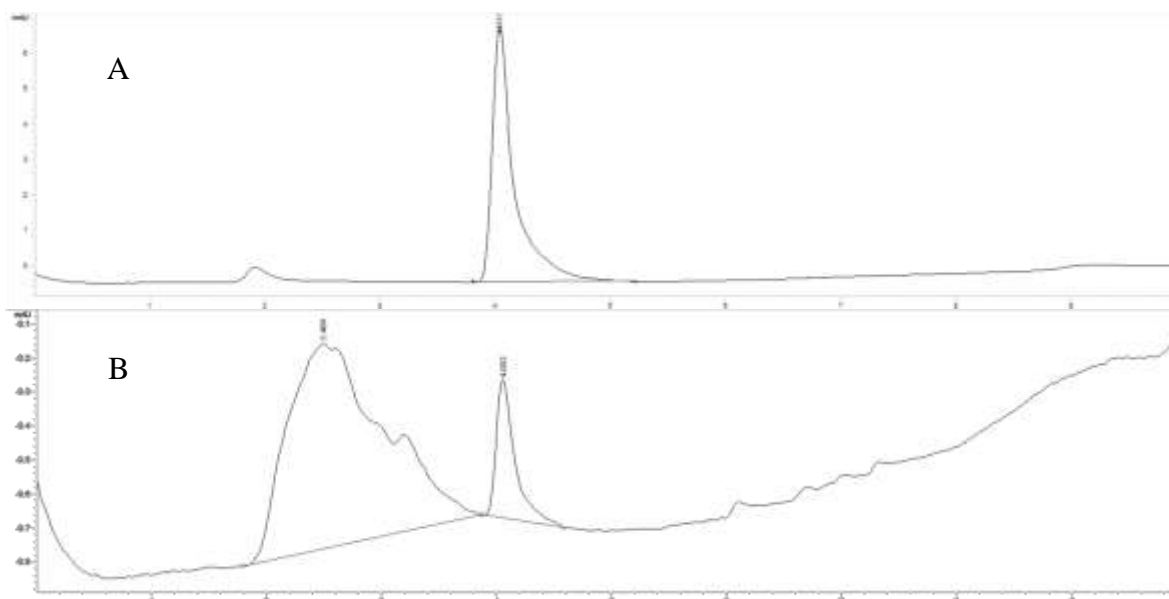


Figura 4– (A) cromatograma no tempo inicial do POA, sinal em 4,0 min. representa o BPA. (B) cromatograma em 5 minutos de reação. Reação número 11.

Pelo cromatograma, em 5 min., por meio da área do pico do BPA e por meio de uma curva de calibração, foi possível calcular a redução do BPA de 90% do valor da concentração inicial.

Os valores de COT adquiridos nos experimentos foram normalizados (COT_R), utilizando a média dos valores adquiridos no tempo 0 e no tempo de 60 minutos. Dessa forma, foi obtida a Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de COT_R , normalizados em relação ao índice (Tabela 2).

Índice/ Reação n°	1	2	3	4	5	6
Ordem amostral	5	4	10	3	7	9
COT_R	0,022	0,3003	0,0445	0,0099	0,0374	0,0204

Índice/ Reação n°	7	8	9	10	11	12
Ordem amostral	8	1	2	6	11	12
COT_R	0,1560	0,0046	0,6750	0,3610	0,0208	0,0293

A Ordem amostral é uma nomenclatura definida pelo software Minitab para indicação de como as amostras foram aleatoriamente escolhidas.

De acordo com os valores de COT_R , Tabela 3, foi efetuado o estudo da metodologia de superfície de resposta. Foram desconsideradas as interações entre o Sulfato de Ferro II e o Peróxido de Hidrogênio devido a não significância estatística do parâmetro. Os valores dos coeficientes do modelo são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores dos coeficientes obtidos a partir do Minitab, utilizando a superfície de resposta.

S	R^2	R^2 (ajuste)	R^2 (previsão)
0,0578434	95,08%	92,26%	76,87%

O valor de S representa a distância em gramas dos dados ajustados. O valor de R^2 , representa o ajuste dos dados experimentais. O R^2 (ajuste), compara modelos dos dados experimentais entre si. Por fim, o R^2 (previsão) influencia no modelo na predição de respostas a novos dados.

Para melhor análise dos resultados obtidos os valores das curvas residuais (Tabela 4)

foram estudados após a construção das curvas dos resultados dos experimentos em comparação com resíduos e com os dados amostrais (Figura 5).

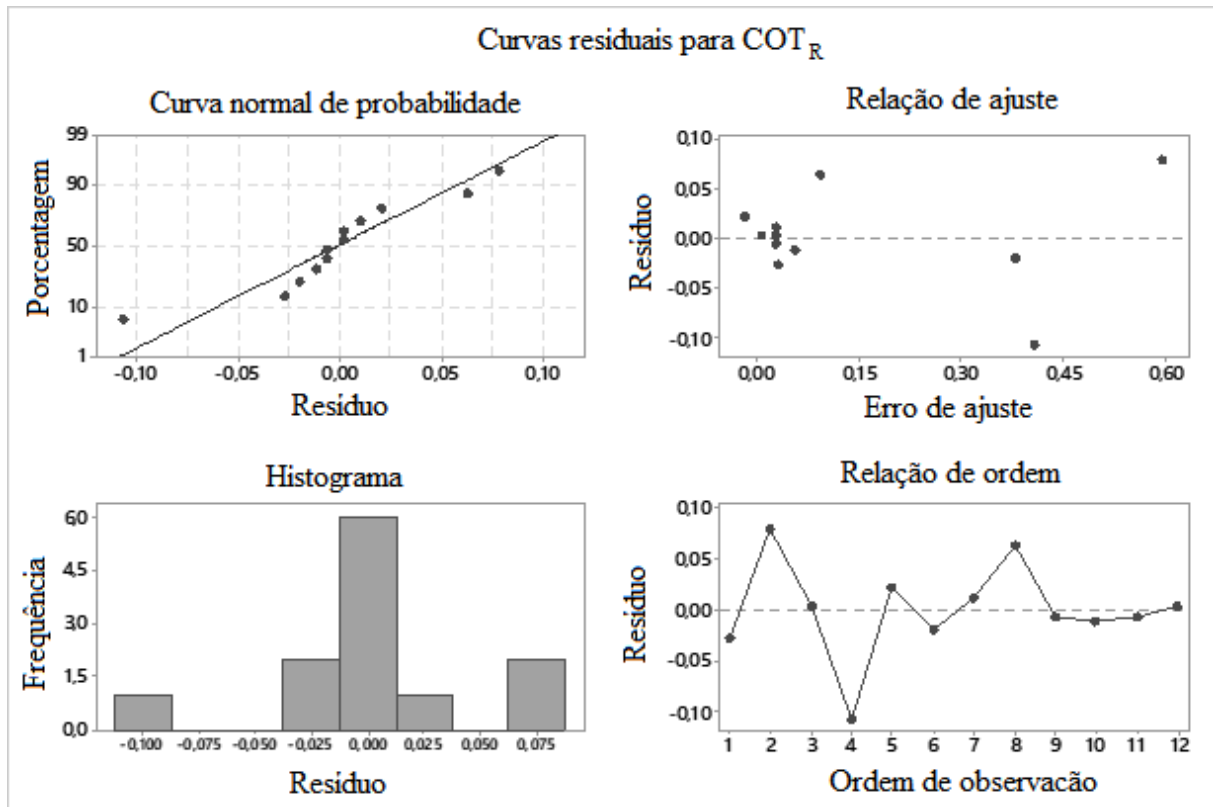


Figura 5– Curvas residuais do COT_R obtidas na análise dos dados

A partir da “Curva normal de probabilidade” (Figura 5) foi possível inferir que a variação dos resíduos em sua grande parte está localizada no centro da distribuição normal e a quantidade se reduz nos extremos de percentagem e seguem uma distribuição normal.

Em relação ao “Histograma”, foi possível identificar que a frequência de resíduos 0, é significativamente elevada em comparação com os outros resíduos. Esta distribuição de frequência deveria se assemelhar a uma distribuição normal, porém, pode ser visto que a frequência de resíduos em 0,075 é maior que a de 0,025. Isto implica que há uma necessidade de maior número amostral, maior número de ensaios, para uma melhor qualidade da análise devida a distinção de uma distribuição normal.

A partir da curva “Relação de ajuste”, foi possível identificar que alguns dados obtiveram resíduos, em módulo, altos em comparação com o esperado, resíduo próximo de 0. Esses valores com alto resíduo, em maioria, apresentaram, também, erro no ajuste dos resultados.

Na análise da “Relação de Ordem”, foi possível verificar a influência entre o resíduo e a ordem dos ensaios realizados. Vale ressaltar que as ordens foram nomeadas na Tabela 3 e se distinguem do índice, número da reação. O resíduo não segue nenhuma ordem em relação aos ensaios realizados.

Com base nas curvas obtidas da Figura 5, foi possível observar que os altos resíduos diminuem o valor do R²(previsão), Tabela 4, implicando que a equação obtida apresenta 76,87% de confiança para uma previsão do valor COT_R. Os valores de R² e R²(ajuste) apresentam erros de confiança como mostrados na Figura 5 (“Histograma” e “Relação de ajuste”). Dessa forma, a adição de novos pontos centrais e uma duplicata dos pontos axiais e quadráticos, poderiam auxiliar no aumento da precisão dos dados modelados. É provável, também, que a metodologia de retirada de amostras esteja ocasionando este fator de baixa previsão de dados.

Foi obtido, na resposta do modelo estatístico, dois tipos de curvas. A Figura 6 representa a resposta do modelo quadrático em regressão linear a partir de uma imagem em 2D. A Figura 7 apresenta o modelo de superfície de resposta em imagem 3D. Os valores de resíduo são apresentados em decimais, porém como estão normalizados, podem ser entendidos como porcentagem, variando de 0,0 até 1,0. Vale ressaltar que todos os dados não normalizados do COT_R, foram estudados em parte por milhão (ppm) e que quanto menor o COT_R, melhor o resultado de degradação do poluente.

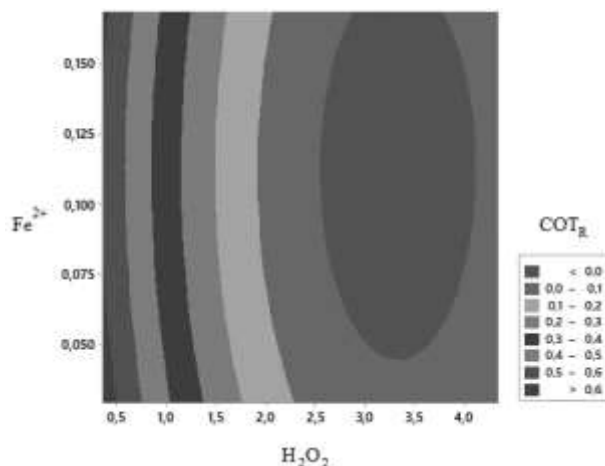


Figura 6– Representação da resposta do modelo estatístico.

Na Figura 6, foi possível identificar uma ótima redução (COT_R) entre os valores de H₂O₂, entre 2,5 e 4,0 gramas de reagente (concentrações entre 1,25 – 2,00 g · L⁻¹). O Sulfato de Ferro II empregado apresenta baixo COT_R entre 0,05 g e 0,175 g (concentrações entre 0,025 - 0,0875 g · L⁻¹).

A Figura 7, em conjunto com a Figura 6, facilita a interpretação da distribuição dos resultados de COT_R a partir das massas de Sulfato de Ferro II hidratado e de Peróxido de Hidrogênio empregadas.

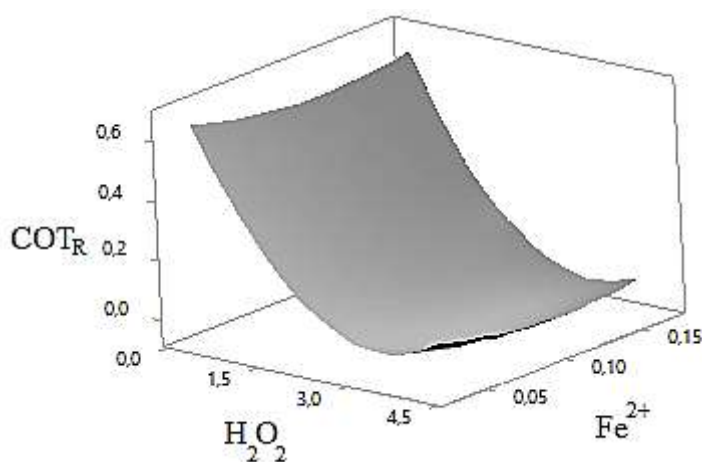


Figura 7– Representação do modelo de superfície de resposta em 3D.

Na Figura 6, foi possível observar que a reação empregada, no processo oxidativo avançado, apresenta um maior valor de COT_R quando adicionado de valores pequenos de Peróxido de Hidrogênio. Desta forma, este reagente implica em uma maior sensibilidade para a variação do COT_R. Ao ser adicionado em maior quantidade o H₂O₂, a reação apresenta uma redução de COT_R, porém, próximo da massa de 4 g (concentração cerca de 2 g · L⁻¹) os valores voltam a aumentar. Este fato está relacionado com o excesso de peróxido de hidrogênio que pode atuar como inibidor do processo oxidativo, reagindo com radicais hidroxila e formando

radicais peroxila, menos reativos e contribuindo para a diminuição da velocidade do POA. Na faixa estudada este íon atuou como inibidor do POA, quando em maior concentração.

A seguir é mostrada a Equação (1) do modelo estatístico dos experimentos efetuados.

$$COT_R = 0,879 - 2,17 \cdot m_{(Fe^{2+})} - 0,4819 \cdot m_{(H_2O_2)} + 9,56 \cdot m_{(Fe^{2+})} \cdot m_{(Fe^{2+})} + 0,0725 \cdot m_{(H_2O_2)} \cdot m_{(H_2O_2)}$$

Equação 1 – Relação do índice reduzido de carbono orgânico total na amostra após 60 minutos de reação, considerando as variáveis independentes (reagentes) com unidade de massa em gramas, (g) para $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fe^{2+}) e H_2O_2 .

O pH médio de cada experimento em função do índice (Tabela 2) é mostrado na Figura 8.

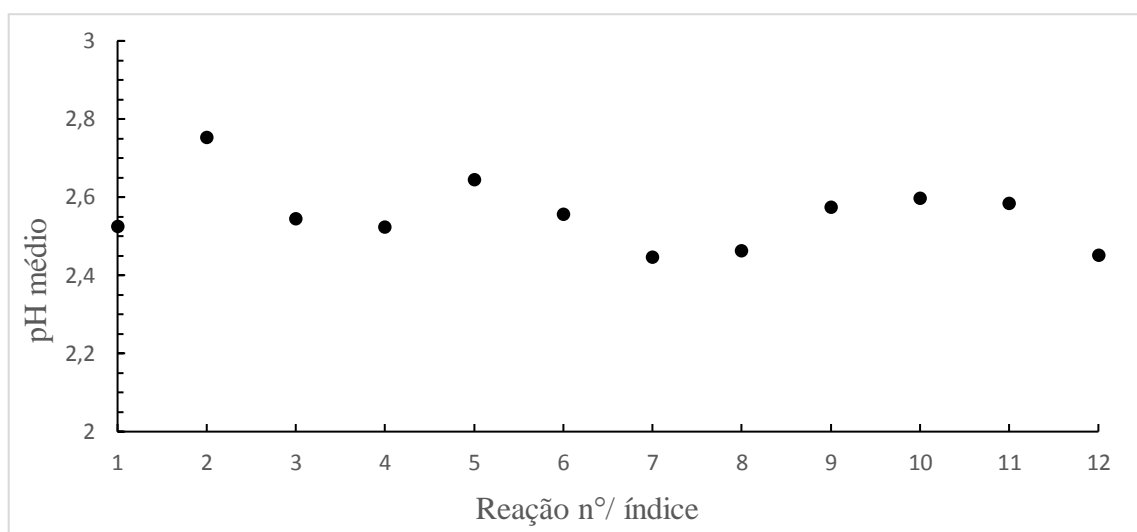


Figura 8– pH médio de cada experimento tendo em vista que em média o pH dos experimentos resultou em $(2,56 \pm 0,09)$.

O pH médio dos sistemas não variou significativamente durante o estudo efetuado.

Foi analisada a variação do peróxido de hidrogênio (Figura 9) ao longo de cada reação. Foi possível detectar que a curva de consumo de peróxido apresenta aparência exponencial.

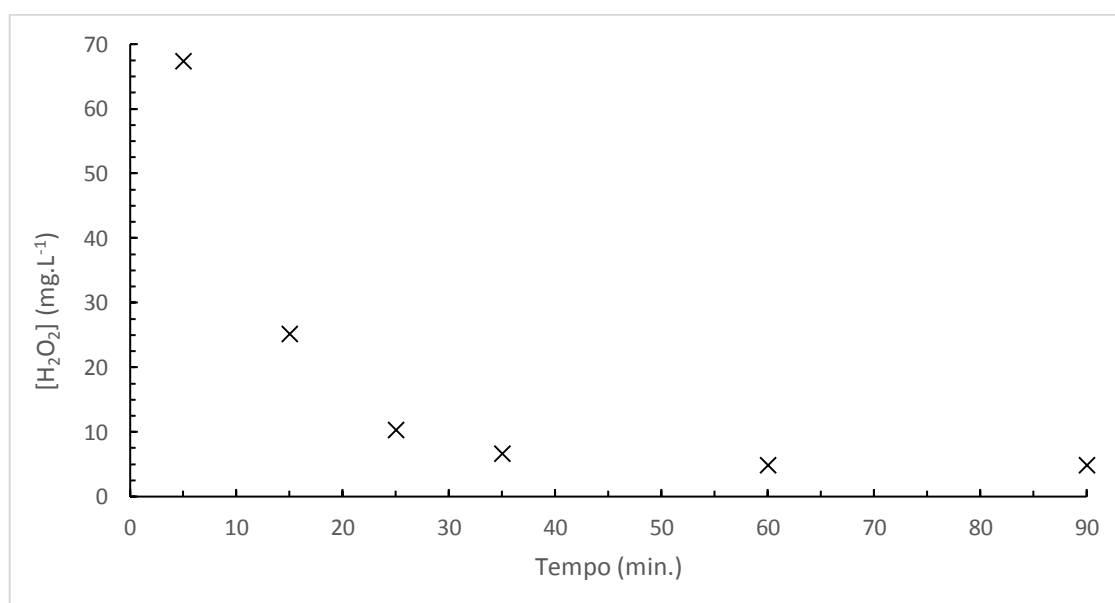


Figura 9- Variação da concentração de H_2O_2 ao longo da reação de índice 11 (Tabela 2).

Conclusões

Como observado na Figura 3, foi verificada degradação do BPA de até 90% em 5 minutos de reação. O BPA não foi detectado por meio de CLAE após 25 minutos, nas reações efetuadas. Na maioria dos pontos centrais (relações - 0,0 - Tabela 3) o BPA tinha sido quase que totalmente degradado em 15 minutos de reação.

Nas reações onde se utilizou a relação de ponto central a mineralização do substrato orgânico se aproximou da totalidade em 90 minutos.

A Equação 1 foi obtida com uma confiança de 5% (intervalo de confiança de 95%). Para maior valor de confiança dos resultados da metodologia da superfície de resposta deveria ser realizado um maior número de experimentos. Os valores de R^2 e R^2 (ajuste) estão bem altos e a Equação 1 possui características que representam a realidade em detrimento da ordem da obtenção das reações e dos valores de COT_R .

Foi identificado, um leve desvio do R^2 (previsão) como foi perceptível após a análise das curvas da Figura 4. Os resultados não formaram perfeitamente uma curva de distribuição normal, como esperado, em relação a frequência das amostras. Outro possível desvio do R^2 (previsão), pode ter sido ocasionado devido, em alguns experimentos, o resíduo (estatístico) ser elevado, reduzindo a confiança da previsão da Equação 1. É possível que o valor de confiança obtido no estudo estatístico possa ter pouca influência nos testes de previsão devido a grande área obtida na Figura 7 quando o COT_R possui valor zero.

Outra possível causa para o valor de R^2 (previsão) obtido no estudo estatístico não ser alto pode ser explicado pela metodologia de retirada das amostras empregada no estudo. A retirada das amostras implicou em uma redução do volume total da reação para cada amostra e pode influenciar na quantidade de meio irradiado na recirculação. Desta forma, o processo poderia ser realizado em reator com maior volume para um estudo da interferência e do erro ocasionado pela perda do volume útil.

Uma próxima etapa do processo para a otimização de BPA, após os ajustes da Equação 1, comportaria a variação do pH da reação e da Temperatura.

Referências Bibliográficas

- Dietrich M.; Franke M.; Stelter M.; Braeutigam P. Degradation of endocrine disruptor bisphenol A by ultrasound-assisted electrochemical oxidation in water. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 39: 741-749, 2017.
- Hideyuki, K.; Shinsuke, K.; Satoshi K.; Tohru S.; Kiyohisa O. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162: 297-305, 2004.
- Jamie M.P.; Yuegang Z. Occurrence, endocrine-related bioeffects and fate of bisphenol A chemical degradation intermediates and impurities: A review. *Chemosphere*, 207: 469-480, 2018.
- Metcalf T.L.; Metcalfe C.D.; Kiparissis Y., Niimi A.J.; Foran C.M.; Benson W.H. Gonadal development and endocrine responses in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to o,p'-DDT in water or through maternal transfer. *Environ Toxicol Chem* 19: 1893–1900, 2000.
- Minitab INC. Empresa. Suporte ao Minitab 18: Interpretar os principais resultados para Regressão dos melhores subconjuntos. Version 18. [S.l.: s.n.], 2017. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/how-to/best-subsets-regression/interpret-the-results/key-results/>>. Acesso em: 16 nov. 2018.