

# ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO BISFENOL-A POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: MELHORIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO EM REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO, EMPREGANDO-SE O PROCESSO FOTO-FENTON E NA PRESENÇA DE FENOL

Fernando Henriques Salina <sup>1</sup>; José Luiz Fejfar <sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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 por meio de processo foto-Fenton, em reator batelada encamisado com recirculação, em meio aquoso e na presença de fenol, um reagente 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 fenol e na ausência de radiação UVC - processo Fenton. A eliminação da carga orgânica, no entanto, é mais difícil podendo ser melhorada pela adição de maiores quantidades do reagente de Fenton, pelo emprego de processo combinado com stripping e de irradiação UVC do meio reacional. Em uma solução de água destilada contendo  $18,8 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$  de BPA e  $1,7 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol, empregando concentrações iniciais de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio e de  $86 \text{ mg/L}$  de íons ferrosos e irradiação UVC, foi possível remover completamente os poluentes e diminuir a carga orgânica em  $(99 \pm 13)\%$  do valor 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 ocorre por meio de oxidação pela ação de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) caracterizados pela sua elevada reatividade e baixa seletividade (Nogueira et al., 2009).

Várias metodologias de geração dos radicais hidroxila têm sido propostas existindo métodos que empregam ozônio, persulfato, dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio, dentre outros, podendo utilizar íons metálicos ou radiação eletromagnética. A geração de radicais hidroxila por meio da combinação de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e radiação UV-Vis constitui o que é chamado de processo foto-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 em cadeia podendo, em casos fortuitos, ser transformados completamente em dióxido de carbono. Compostos orgânicos contendo ligações  $\pi$  sofrem reações de adição ou de substituição eletrofílicas, gerando radicais orgânicos (Tang, 2003). As principais reações responsáveis pela geração (equações 1, 4 e 5) e consumo (equações 2, 3 e 6) dos radicais hidroxila são mostradas na figura 1.

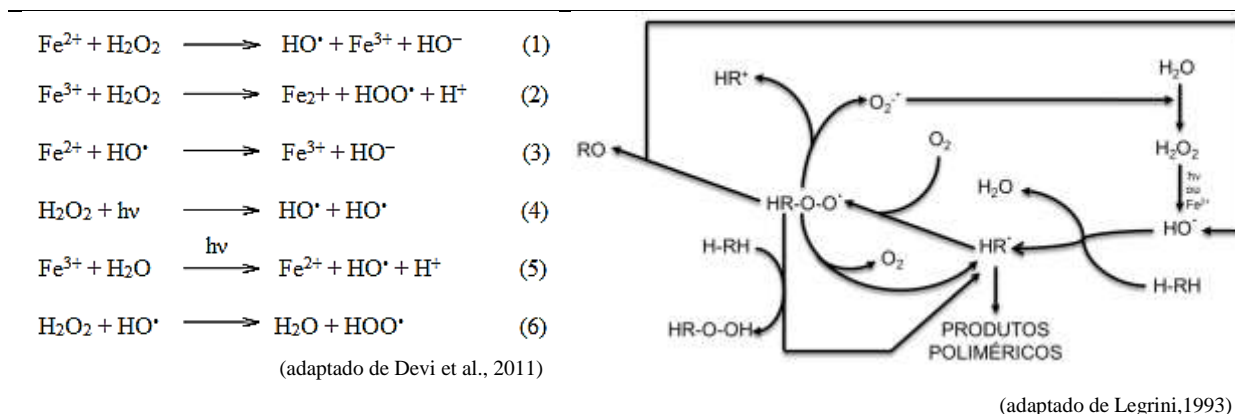


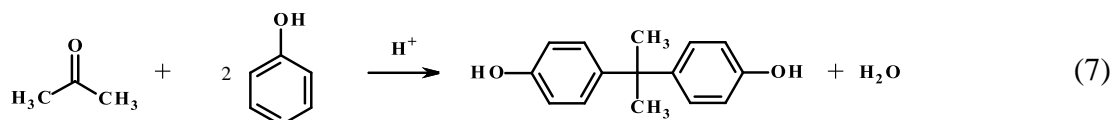
Fig. 1. Processo foto-Fenton – geração e consumo de radicais hidroxila.

Reações que promovam o desaparecimento dos radicais hidroxila na ausência da matéria orgânica ou que gerem radicais de maior estabilidade são prejudiciais ao processo oxidativo, equações 2, 3 e 6, fig. 1. A reação mostrada na equação 5, fig. 1, é importante no processo foto-Fenton por gerar radicais hidroxila, sem consumir o peróxido de hidrogênio, e provocar a redução dos íons férricos fechando o ciclo catalítico (Devi et al., 2011).

O bisfenol-A (BPA) tem sido usado desde a década de 60 em embalagens de plásticos rígidos podendo contaminar corpos d'água por lixiviação ou por descarte de resíduos não tratados de sua síntese. Estudos correlacionam a exposição ambiental do BPA a efeitos adversos em seres humanos fornecendo apoio crescente de que a exposição ambiental ao BPA pode ser prejudicial aos seres humanos, principalmente em crianças no que diz respeito aos efeitos comportamentais e outros (Rochester, 2013).

Diversas metodologias de remoção do BPA de matrizes aquosas têm sido estudadas (Mohapatra et al., 2010) (Esteves et al., 2012). Métodos de tratamento biológico geralmente exigem tempos de retenção longos e não são capazes de degradar completamente o BPA (Crain et al., 2007). Alguns estudos demonstram que os POA podem contribuir para a eficiente e rápida degradação do BPA (Molkenthin et al., 2013). Segundo Molkenthin et al. (2013), a degradação do BPA por meio de POA gera subprodutos de menor toxicidade.

No presente trabalho estudou-se a influência da presença de fenol, um dos reagentes usados na síntese do BPA, equação 7, na eficiência da degradação do BPA e da remoção da carga orgânica em meio aquoso por meio do processo foto-Fenton em reator batelada com recirculação, figura 2. A presença de outros contaminantes orgânicos no meio reacional pode diminuir a eficiência da degradação de poluentes no POA. Dezotti et al. (2004) demonstraram a diminuição da eficiência do POA quando da adição de metanol ao meio reacional, fato este que inspirou o desenvolvimento deste trabalho.



## Materiais e Métodos

### Reagentes

Os reagentes empregados no estudo da degradação fotoquímica do BPA na presença de fenol apresentam pureza analítica e foram adquiridos das seguintes empresas: Sigma-Aldrich (BPA, metanol, ácido sulfúrico, persulfato de sódio), Merck S.A. (biftalato de potássio), Vetec Quim. Fina Ltda. (fenol, ácido fosfórico, sulfato ferroso hidratado, peróxido de hidrogênio 30 – 32% supra puro, permanganato de potássio), 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 seco em estufa a 110 °C.

As concentrações do BPA e do fenol foram monitoradas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em amostras contendo igual volume de metanol, filtradas em membrana de teflon (PTFE; 0,45 µm) por meio de padronização externa (Agilent 1260 infinity 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 fases móveis metanol grau CLAE e água deionizada contendo 0,2% de ácido fosfórico (V/V) filtrada em membrana de celulose (0,45 µm). O fluxo empregado foi de 0,5 mL min<sup>-1</sup> e a coluna foi termostatizada em 30,0 °C. A análise foi efetuada em modo de eluição em gradiente empregando-se uma mistura inicial de 65% de metanol e 35% de água deionizada contendo 0,2% de ácido fosfórico; variando-se a composição da fase móvel para 100% de metanol em 5 minutos, mantendo-se 100% de metanol por 1 minuto, retornando à composição inicial de análise em 7 minutos de análise e mantendo-se essa composição por mais 3 minutos totalizando 10 minutos, fig. 2. A detecção foi feita por absorvância em 277 nm.

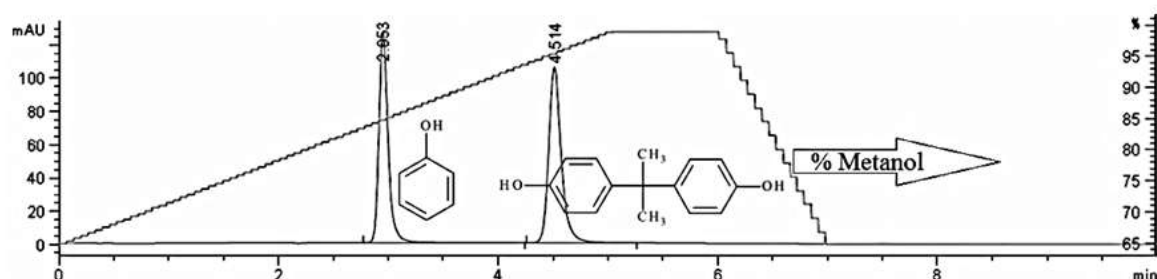


Fig. 2. Análise cromatográfica do BPA e do fenol.

A concentração do peróxido de hidrogênio, pelo método do vanadato de amônio (Nogueira et al., 2005) não pode ser determinada por causa de interferência da coloração do meio reacional durante o processo oxidativo devido à presença de fenol.

## Reator fotoquímico

Foi empregado um reator batelada microprocessado encamisado 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 vazão variável (3,3 a 23,5 L/h). Neste reator acoplou-se uma lâmpada germicida de 36 W (Philips TUV PL-L, 385 nm), e esta foi envolvida por um tubo de um fluoropolímero transparente à radiação UV (FEP: copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno, volume 75,8 mL, dimensões: 6,35 x 4,76 x 4270 mm), conforme figura 3a. Em experimentos selecionados conectou-se uma coluna de “stripping” conforme a figura 3b.

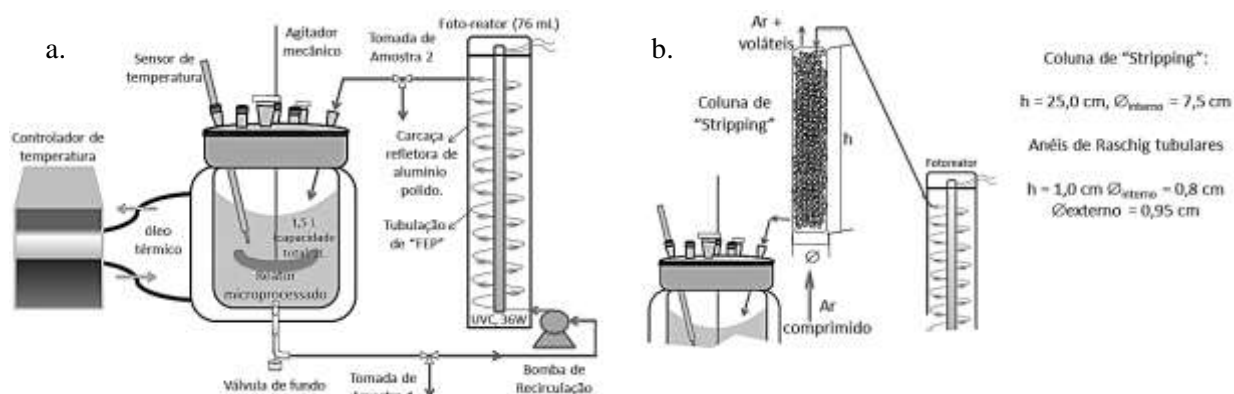


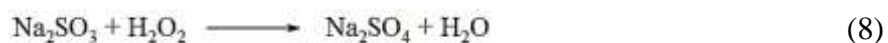
Fig. 3. Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação (a), Conjunto do reator acoplado à coluna de "Stripping" (b).

As amostras destinadas ao estudo da remoção da carga orgânica (TOC), do BPA (CLAE) e do fenol (CLAE) foram retiradas a partir da tomada de amostra 1, figura 3a.

### Procedimento geral

Testes variando a concentração inicial dos componentes do reagente de Fenton, a presença de fenol, a irradiação do meio reacional, a vazão de recirculação e o acoplamento de uma coluna de 'stripping' foram efetuados visando identificar a influência de cada um desses parâmetros no processo oxidativo do BPA na presença do fenol e a remoção da carga orgânica.

Fixou-se o volume do reator em 1,5 L em todos os experimentos efetuados. Empregou-se a água destilada como meio para contaminação simulada pela adição de 37,5 mg de BPA ao volume do reator e da quantidade de fenol necessária para cada experimento a partir de uma solução estoque, de maior concentração, também em água destilada. O meio reacional foi mantido em 25 °C exceto onde o parâmetro da temperatura foi testado. O pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) foi ajustado em 2,5 pela adição de ácido sulfúrico aquoso. A velocidade de agitação foi ajustada para 300 rpm em todos os experimentos empregando-se o agitador tipo ancora. Para estudar a remoção do BPA e do fenol, no decorrer do POA uma amostra de 12,5 mL do meio reacional foi recolhida em intervalos de tempo determinados e 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, 2004). Devido à contração de volume dessa mistura o volume final foi ajustado para 25 mL com água desionizada após a mistura atingir a temperatura ambiente. As análises do BPA e do fenol foram efetuadas por meio de CLAE conforme descrito. A variação do pH ao longo do tempo foi medida por meio de pHmetro acoplado ao reator logo após a tomada de amostra 1, figura 3a. Os experimentos para a avaliação da remoção da carga orgânica (COT) foram efetuados empregando-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 reagir com o peróxido de hidrogênio residual impedindo a continuidade do POA sem contribuir para o aumento da carga orgânica.



## **Resultados e Discussão**

### Branco de reação

Efetuuou-se a reação na ausência de fenol (exp. 1) e de irradiação UVC (exp. 2) visando comparar estes resultados com os demais obtidos no trabalho em relação à degradação do BPA e do fenol. A tabela 1 e a figura 4 indicam as condições de reação e os resultados obtidos nestes experimentos.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C/L)	$\frac{\text{COT}}{\text{COT}_0}$	BPA (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{\text{BPA}}}{C_{\text{BPA}_0}}$	FENOL (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{\text{FENOL}}}{C_{\text{FENOL}_0}}$
1	0	17,5 ± 1,7	1,0 ± 0,1	22,1 ± 1,6	1,0 ± 0,1	0,0 ± 0,0	- - -
	5	10,3 ± 0,8	0,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	- - -
	20	1,9 ± 0,3	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	- - -
	60	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	- - -
	80	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	- - -
	120	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	- - -
2	0	34,9 ± 4,3	1,0 ± 0,2	21,3 ± 0,1	1,0 ± 0,0	27,0 ± 0,2	1,0 ± 0,0
	5	28,3 ± 1,3	0,8 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	24,5 ± 2,2	0,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	22,3 ± 1,7	0,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	21,5 ± 1,2	0,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	21,5 ± 0,5	0,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

Gráfico 1: Evolução da razão  $C/C_0$  em função do tempo de reação para diferentes condições experimentais. O eixo Y representa a razão  $C/C_0$  (de 0,0 a 1,2) e o eixo X representa o tempo de reação em minutos (de 0 a 120).

Legenda:

- Exp. 1:  $COT / COT_0$  na ausência de fenol
- Exp. 1:  $C_{BPA} / C_{BPA_0}$  na ausência de fenol
- ◆ Exp. 2:  $COT / COT_0$  Lâmpada UVC desligada
- Exp. 2:  $C_{BPA} / C_{BPA_0}$  Lâmpada desligada
- ▲ Exp. 2:  $C_{Fenol} / C_{Fenol_0}$  Lâmpada desligada

Tempo (min)	Exp. 1: $COT / COT_0$ (ausência)	Exp. 1: $C_{BPA} / C_{BPA_0}$ (ausência)	Exp. 2: $COT / COT_0$ (lâmpada desligada)	Exp. 2: $C_{BPA} / C_{BPA_0}$ (lâmpada desligada)	Exp. 2: $C_{Fenol} / C_{Fenol_0}$ (lâmpada desligada)
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	0,58	0,81	0,58	0,00	0,00
20	0,70	0,11	0,70	0,00	0,00
60	0,64	0,00	0,64	0,00	0,00
80	0,62	0,00	0,62	0,00	0,00
120	0,62	0,00	0,62	0,00	0,00

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C/L)	$\frac{COT}{COT_0}$	BPA (mg /L)	$\frac{C_{BPA}}{C_{BPA_0}}$	FENOL (mg/L)	$\frac{C_{FENOL}}{C_{FENOL_0}}$
3	0	18,4 ± 1,1	1,0 ± 0,1	20,2 ± 0,2	1,0 ± 0,0	2,1 ± 0,0	1,0 ± 0,0
	5	17,4 ± 0,7	0,9 ± 0,1	13,0 ± 0,1	0,6 ± 0,0	1,2 ± 0,0	0,6 ± 0,0
	20	16,1 ± 1,6	0,9 ± 0,1	6,1 ± 0,2	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0
	60	16,4 ± 2,1	0,9 ± 0,1	2,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	80	16,1 ± 1,5	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	14,8 ± 1,0	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
$C_{O_2H_2O_2} = 7,5 \text{ mg L}^{-1}$ ; $C_{0Fe^{2+}} = 3 \text{ mg L}^{-1}$ .							
4	0	18,6 ± 2,4	1,0 ± 0,2	20,5 ± 0,1	1,0 ± 0,0	1,9 ± 0,0	1,0 ± 0,0
	5	17,4 ± 1,6	0,9 ± 0,1	6,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,3 ± 0,0
	20	16,6 ± 2,6	0,9 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	60	13,0 ± 0,3	0,7 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	8,5 ± 0,6	0,5 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	2,7 ± 0,6	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
$C_{O_2H_2O_2} = 14 \text{ mg L}^{-1}$ ; $C_{0Fe^{2+}} = 6 \text{ mg L}^{-1}$ . duplicata exp. 4.							
5	0	18,5 ± 0,9	1,0 ± 0,1	20,5 ± 0,1	1,0 ± 0,0	1,9 ± 0,0	1,0 ± 0,0
	5	16,0 ± 0,1	0,9 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	7,8 ± 0,9	0,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	2,7 ± 0,3	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	1,3 ± 0,4	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	0,3 ± 0,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
$C_{O_2H_2O_2} = 42 \text{ mg L}^{-1}$ ; $C_{0Fe^{2+}} = 18 \text{ mg L}^{-1}$ .							

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C/L)	$\frac{COT}{COT_0}$	BPA (mg /L)	$\frac{C_{BPA}}{C_{BPA_0}}$	FENOL (mg/L)	$\frac{C_{FENOL}}{C_{FENOL_0}}$
6	0	19,0 ± 0,9	1,0 ± 0,1	20,5 ± 0,1	1,0 ± 0,0	2,1 ± 0,3	1,0 ± 0,2
	5	14,8 ± 1,0	0,8 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	4,1 ± 1,2	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	1,2 ± 0,3	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	0,9 ± 0,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	0,7 ± 0,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
$C_{O_2H_2O_2} = 85 \text{ mg L}^{-1}$ ; $C_{Fe^{2+}} = 35 \text{ mg L}^{-1}$ .							
7	0	18,5 ± 1,4	1,0 ± 0,1	20,9 ± 0,2	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,3	1,0 ± 0,2
	5	9,8 ± 0,8	0,5 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	1,1 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
$C_{O_2H_2O_2} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; $C_{Fe^{2+}} = 86 \text{ mg L}^{-1}$ .							
8	0	17,7 ± 2,4	1,0 ± 0,2	18,8 ± 0,0	1,0 ± 0,0	1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1
	5	12,4 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	2,2 ± 0,6	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
$C_{O_2H_2O_2} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; $C_{Fe^{2+}} = 86 \text{ mg L}^{-1}$ . duplicata exp. 8.							
Não houve variação significativa do pH durante os ensaios. T = 25 °C. Vazão <sub>recirc.</sub> = 28,6 L/h							

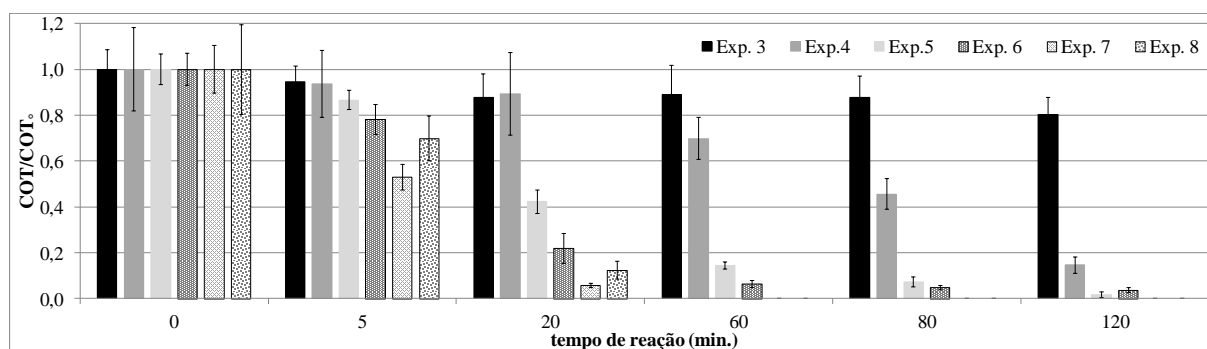


Fig. 5. Influência da concentração do reagente de Fenton na degradação da matéria orgânica – exp. 3 a 8.

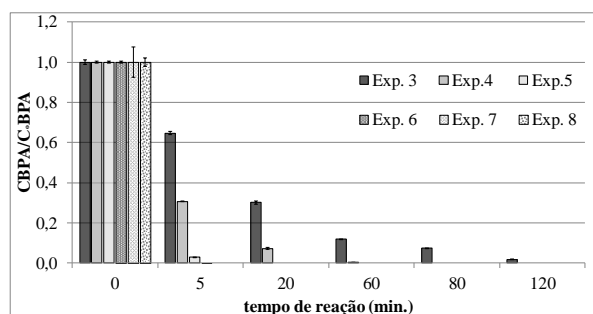


Fig. 6. Influência da concentração do reagente de Fenton na degradação do BPA – exp. 3 a 8.

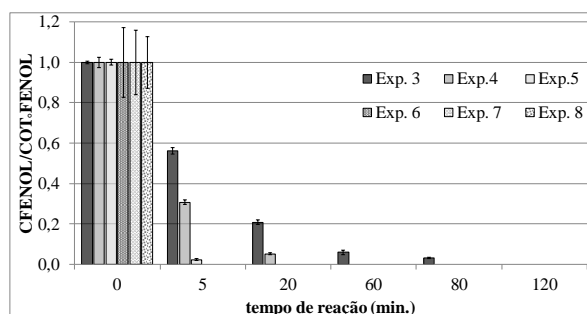


Fig. 7. Influência da concentração do reagente de Fenton na degradação do fenol – exp. 3 a 8.

### Influência da concentração inicial de fenol no POA

Consideramos que a melhor condição de reação, quando a remoção da carga orgânica é maximizada, se dá quando  $C_{O_2H_2O_2} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{Fe^{2+}} = 86 \text{ mg L}^{-1}$ , exp. 7 e 8. Os demais experimentos empregam essas concentrações iniciais desses reagentes no POA.

Dois testes variando-se a concentração inicial de fenol foram executados a partir das condições do experimento 7. Na tabela 3 e fig. 8 são apresentados os resultados desses experimentos comparados ao branco, sem fenol – experimento 1.

Tabela 3. Estudo da influência da concentração inicial de fenol no processo oxidativo avançado.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C L <sup>-1</sup> )	$\frac{COT}{COT_0}$	BPA (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{BPA}}{C_{BPA_0}}$	FENOL (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{FENOL}}{C_{FENOL_0}}$
9	0	26,5 ± 0,7	1,0 ± 0,0	22,9 ± 0,1	1,0 ± 0,0	12,2 ± 0,8	1,0 ± 0,1
	5	14,0 ± 1,1	0,5 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	3,4 ± 0,7	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	0,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 200 mg L <sup>-1</sup> ; C <sub>0</sub> Fe <sup>2+</sup> = 86 mg L <sup>-1</sup> .							
10	0	34,9 ± 4,3	1,0 ± 0,2	22,8 ± 0,1	-	24,2 ± 0,3	-
	5	22,2 ± 2,6	0,6 ± 0,1	-	-	-	-
	20	6,0 ± 0,9	0,2 ± 0,0	-	-	-	-
	60	2,4 ± 0,4	0,1 ± 0,0	-	-	-	-
	80	1,9 ± 0,1	0,1 ± 0,0	-	-	-	-
	120	1,3 ± 0,2	0,0 ± 0,0	-	-	-	-
C <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 200 mg L <sup>-1</sup> ; C <sub>0</sub> Fe <sup>2+</sup> = 86 mg L <sup>-1</sup> .							

Não houve variação significativa do pH durante o POA. T = 25 °C. Vazão<sub>recirc.</sub> = 28,6 L h<sup>-1</sup>

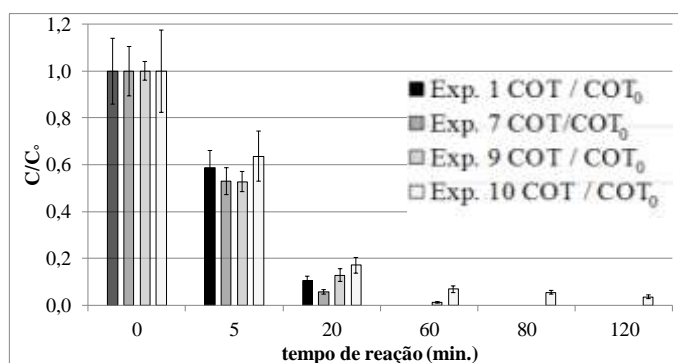


Fig. 8. Influência da concentração inicial de fenol no POA. Exp.: 1 C<sub>0</sub>fenol = 0,0 mg L<sup>-1</sup>; Exp.: 7 C<sub>0</sub>fenol = 2,3 ± 0,3 mg L<sup>-1</sup>; Exp. 9 C<sub>0</sub>fenol = 12,2 ± 0,8 mg L<sup>-1</sup>; Exp. 10 C<sub>0</sub>fenol = 24,2 ± 0,3 mg L<sup>-1</sup>.

### Influência da presença da coluna de “stripping” no POA

No processo oxidativo avançado a matéria orgânica é oxidada fortuitamente até dióxido de carbono sendo eliminada do meio reacional. Na grande maioria dos POA a oxidação gera fragmentos menores e mais oxidados das moléculas presentes no meio provocando sua degradação, porém não contribuindo para a diminuição da carga orgânica pela geração de dióxido de carbono. O experimento listado na tabela 4, figura 9, constitui estudo da influência da presença de uma coluna de “stripping” acoplada à 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 10.

Tabela 4. Influência do acoplamento de uma coluna de “stripping” ao POA.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C L <sup>-1</sup> )	$\frac{COT}{COT_0}$	BPA (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{BPA}}{C_{BPA_0}}$	FENOL (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{FENOL}}{C_{FENOL_0}}$
11	0	33,9 ± 3,1	1,0 ± 0,1	20,3 ± 0,1	1,0 ± 0,0	24,4 ± 0,1	1,0 ± 0,0
	5	21,7 ± 1,7	0,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	5,2 ± 0,5	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	1,2 ± 0,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	0,9 ± 0,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	0,4 ± 0,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

C<sub>0</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 200 mg L<sup>-1</sup>; C<sub>0</sub>Fe<sup>2+</sup> = 86 mg L<sup>-1</sup>. Coluna de stripping acoplada conforme figura 2b.

Não houve variação significativa do pH durante o POA. T = 25 °C. Vazão<sub>recirc.</sub> = 28,6 L h<sup>-1</sup>. Vazão de ar stripping = 526 L h<sup>-1</sup>.

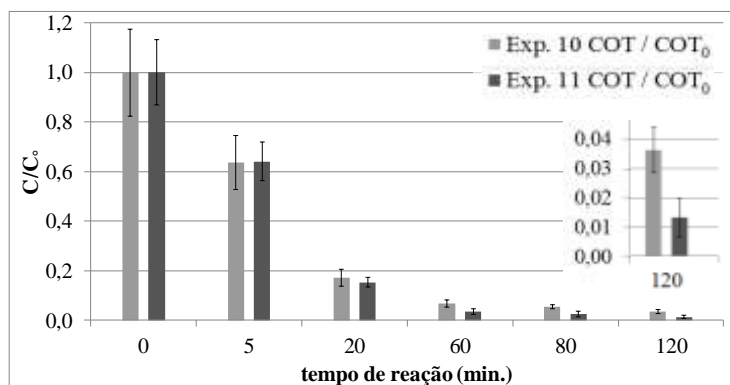


Fig. 9. Influência do acoplamento de uma coluna de *stripping* ao POA, exp. 11. Exp. 10 sem o uso da coluna de *stripping*.

### Influência da velocidade de recirculação no POA

No reator empregado neste trabalho a recirculação provoca a irradiação do meio reacional já que a lâmpada UVC está em compartimento isolado do reator. A velocidade com que o meio é recirculado pode influir no resultado obtido quanto à degradação da matéria orgânica. Para verificar essa hipótese um experimento com menor vazão de recirculação foi feito, exp. 12, tabela 5, figura 10, mantendo-se as demais condições iguais ao exp. 11.

Tabela 5. Influência da vazão de recirculação no POA.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C L <sup>-1</sup> )	$\frac{COT}{COT_0}$	BPA (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{BPA}}{C_{BPA_0}}$	FENOL (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{FENOL}}{C_{FENOL_0}}$
12	0	35,5 ± 1,5	1,0 ± 0,1	23,2 ± 0,1	1,0 ± 0,0	24,9 ± 0,0	1,0 ± 0,0
	5	24,1 ± 1,3	0,7 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	20	6,7 ± 1,1	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	60	2,2 ± 0,4	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	80	1,3 ± 0,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	120	1,0 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

$C_{0H_2O_2} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{0Fe^{2+}} = 86 \text{ mg L}^{-1}$ . Coluna de *stripping* acoplada conforme figura 2b.

Não houve variação significativa do pH durante o POA. T = 25 °C. Vazão<sub>recirc.</sub> = 7,2 L h<sup>-1</sup>

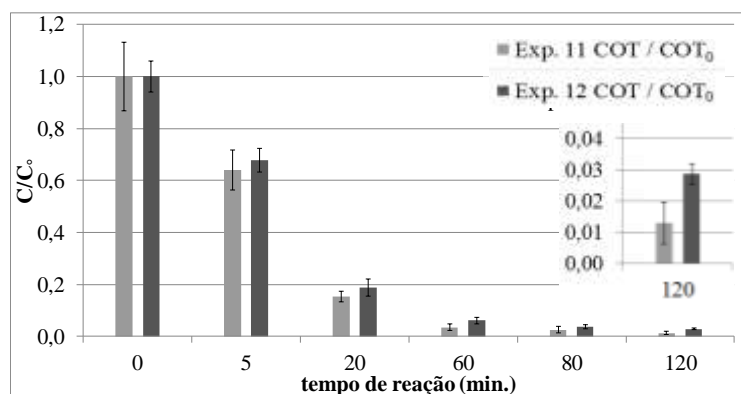


Fig. 10. Influência da vazão de recirculação no POA. Experimentos com a coluna de *stripping* acoplada a recirculação do reator batelada. Exp. 11: Vazão<sub>recirc.</sub> = 7,2 L h<sup>-1</sup>; exp. 12: Vazão<sub>recirc.</sub> = 28,6 L h<sup>-1</sup>.

### Influência da temperatura no POA

Um pequeno incremento da temperatura de reação empregada no POA pode acelerar o processo de degradação da matéria orgânica sem provocar perda significativa do peróxido de hidrogênio por decomposição térmica. Para verificar essa hipótese um experimento a temperatura de 40 °C foi efetuado, exp. 13, tabela 6, fig. 11, nas demais condições do exp. 10.



Tabela 6. Influência da temperatura no POA.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C L <sup>-1</sup> )	$\frac{COT}{COT_0}$	BPA (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{BPA}}{C_{BPA_0}}$	FENOL (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{FENOL}}{C_{FENOL_0}}$
13	0	35,5 ± 1,5	1,0 ± 0,1	23,2 ± 0,1	-	24,7 ± 0,1	-
	5	14,4 ± 2,1	0,4 ± 0,1	-	-	-	-
	20	4,8 ± 0,6	0,1 ± 0,0	-	-	-	-
	60	2,3 ± 0,3	0,1 ± 0,0	-	-	-	-
	80	1,7 ± 0,4	0,0 ± 0,0	-	-	-	-
	120	1,0 ± 0,2	0,0 ± 0,0	-	-	-	-

$C_{0H_2O_2} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{0Fe^{2+}} = 86 \text{ mg L}^{-1}$ .

Não houve variação significativa do pH durante o POA. T = 40 °C. Vazão<sub>recirc.</sub> = 28,6 L h<sup>-1</sup>. As concentrações de fenol e BPA não monitoradas pois esperamos comportamento semelhante ao do exp. 12 com relação à esse parâmetro.

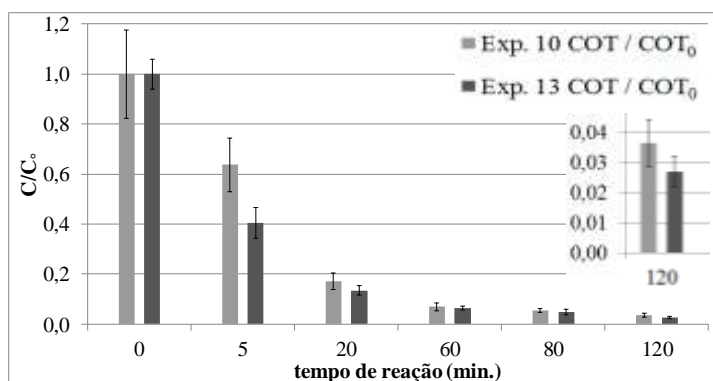


Fig. 11. Influência da temperatura no POA. Exp. 10 a 25 °C e exp. 13 a 40 °C.

## Conclusões

É possível observar rápida diminuição da concentração do BPA e do fenol no meio reacional tanto na ausência de radiação UVC – processo Fenton – exp. 2, figura 4, como pelo processo foto-Fenton, exp. 3 a 8, fig. 6 e 7. A presença de fenol não torna inviável a remoção dos contaminantes orgânicos mas dificulta a remoção do COT por meio de mineralização – exp. 9 e 10, figura 8. Em todos os experimentos onde foi acompanhada a variação da concentração de BPA e de fenol, excetuando-se o exp. 3 em que testamos a menor concentração de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos, estes contaminantes são removidos totalmente até os 120 minutos de reação – exp. 3 a 8, figuras 6 e 7. Quando as concentrações de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos iniciais são mais elevadas a remoção destes poluentes se dá nos primeiros cinco minutos de reação, exp. 6 a 8, figuras 6 e 7. Também observa-se que maiores concentrações do reagente de Fenton são necessárias para a remoção eficiente da matéria orgânica nas condições testadas – exp. 3 a 8, figura 5.

O emprego de radiação UVC para a remoção da carga orgânica do meio reacional é primordial, o que pode ser observado por meio da variação do COT no exp. 2, figura 4. Sendo assim, a remoção da carga orgânica no POA estudado ocorre essencialmente por meio de processo foto-Fenton.

Com o emprego de uma coluna de *stripping* acoplada ao reator batelada com recirculação no exp. 11 – (98,7 ± 0,7)% de remoção do COT, figura 9 – houve um pequeno aumento na remoção da carga orgânica, ao final de 120 minutos de reação, em relação ao experimento 10 – (96,4 ± 0,8)% de remoção do COT. Pode-se notar também que a remoção da carga orgânica ocorre com maior velocidade na presença da coluna de “*stripping*”.

No exp. 12 o acoplamento de uma coluna de “*stripping*” e o uso de uma menor vazão de recirculação – de 28,6 para 7,2 L h<sup>-1</sup> – provocou pequena diminuição na remoção da carga orgânica em relação ao ensaio 11, fig. 10, sendo, portanto prejudicial ao POA. A variação observada foi de (98,7 ± 0,7)% de remoção do COT no exp. 11 para (97,1 ± 0,3)% de remoção do COT no experimento 12. Pode-se notar neste caso que a matéria orgânica é removida com menor velocidade.

O aumento da temperatura do POA torna a remoção da matéria orgânica mais rápida o que pode ser notado nos primeiros minutos de reação na fig. 11, aos 5 minutos de reação. No entanto, ao final de 120 minutos de reação os valores da remoção do COT são muito semelhantes nos exp. 13 e 10 sugerindo não haver melhora no POA com o aumento da temperatura nas condições testadas quando se requer uma elevada remoção da carga orgânica. Os valores para a remoção da carga orgânica nesses experimentos são: • aos 5 minutos Exp. 13:  $(60,0 \pm 6,0)\%$  e Exp. 10:  $(36,0 \pm 11,0)\%$ ; • aos 120 minutos Exp. 13:  $(97,3 \pm 0,5)\%$  e Exp. 10:  $(96,4 \pm 0,8)\%$ .

De modo geral pode-se afirmar que oxidação parcial dos poluentes no POA, por meio do processo foto-Fenton, ocorre muito rapidamente contribuindo para a formação de fragmentos oxidados que ainda contribuem para a presença de carga orgânica (COT) no meio reacional. Esta carga orgânica é reduzida mais lentamente e sua redução é favorecida pelo emprego de radiação UVC e pelo acoplamento do POA a um processo físico; em nosso caso uma coluna de *stripping*. Maiores velocidades de recirculação do meio reacional no reator fotoquímico favorecem o processo oxidativo.

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

## Referências Bibliográficas

- Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G. H., Guillette, L. J. (2007), An ecological assessment of Bisphenol-A: evidence from comparative biology. *Reproductive Toxicology*, **24** (2), 225 - 239.
- 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**(7), 711 - 719.
- Devi, L. G.; Rajashekhar, K. E.; Raju, K. S. A. e Kumar, S. G. (2011), Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye. *Desalination*, **270**, 31 - 39.
- Esteves, V., Silva, C. P. e Otero, M. (2012), Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. *Environmental Pollution*, **165**, 38 - 58.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun A. M. (1993), Photochemical processes for water treatment *Chemical Reviews*, **93** (2), 671 - 698.
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D. e Surampalli, R. Y. (2010), Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge - Fate of bisphenol A. *Chemosphere*, **78**, 923 - 941.
- Molkenthin M., Olmez-Hanci T., Jekel M. R. e Arslan-Alaton I. (2013), Photo-Fenton-like treatment of BPA: effect of UV light source and water matrix on toxicity and transformation products. *Water Research*, **47** (14), 5052 - 5064.
- Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C. e Paterlini, W. C. (2005) Simple and Fast Spectrophotometric Determination of  $H_2O_2$  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**(1), 188 - 197.
- Rochester, J. R. (2013), Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology*, **42**, 132 - 155.
- Tang, W. Z. (2003), *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. 1<sup>st</sup> ed. Boca Raton, Florida, CRC Press.