FLAVIANE DA SILVA SANTOS

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO BISFENOL A EM SOLUÇÃO
AQUOSA VIA FOTÓLISE DIRETA**

São Paulo

2016

FLAVIANE DA SILVA SANTOS

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO BISFENOL A EM SOLUÇÃO
AQUOSA VIA FOTÓLISE DIRETA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

São Paulo

2016

FLAVIANE DA SILVA SANTOS

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO BISFENOL A EM SOLUÇÃO
AQUOSA VIA FOTÓLISE DIRETA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:

Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de 20

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Santos, Flaviane

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO BISFENOL A EM SOLUÇÃO
AQUOSA VIA FOTÓLISE DIRETA / F. Santos – versão corr. – São Paulo,
2016.

75 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Bisfenol A 2.Fotólise direta I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico esse trabalho a minha família, principalmente a minha mãe, Berenice, pelo apoio emocional, suporte, carinho e ensinamentos. E também ao meu pai, Jorge, que apesar de não estar mais entre nós, estará sempre no meu coração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito a minha família pelo apoio, incentivo e compreensão, pois foram fundamentais durante essa caminhada.

A meu orientador, Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pela oportunidade, ensinamentos e pela orientação deste trabalho.

A Christiane Fonseca e Leandro Goulart, pela amizade, companheirismo, debates de ideias e por todas as ajudas.

A José Eduardo, pela contribuição e ajuda na construção do modelo e, principalmente, pela amizade.

A todos os amigos e colegas do PQI, que proporcionaram um agradável ambiente de trabalho.

À Escola Politécnica da USP e ao Departamento de Engenharia Química.

E agradeço ao CNPQ pela bolsa concedida.

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a degradação do bisfenol A (BPA) em solução aquosa através da fotólise direta sob radiação UV em 254 nm. Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular de vidro de 3,9 L, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão tubular concêntrica (36 W). Avaliaram-se os efeitos da taxa específica de emissão de fótons ($0,87 \times 10^{18}$; $1,4 \times 10^{18}$ e $3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$) e da concentração inicial de BPA (10 a 50 mg L^{-1}), conforme um projeto experimental Doehlert. Os resultados dos experimentos indicaram que a degradação do BPA diminuiu com o aumento de sua concentração inicial, seguindo decaimento de pseudo primeira-ordem. A constante cinética de velocidade de degradação do BPA variou de 0,001 a 0,0066 min^{-1} , enquanto a porcentagem de degradação de BPA ao final de 120 minutos variou de 14 a 55%; já a remoção do carbono orgânico total variou entre 1,5 e 12,5%. Houve a formação de produtos persistentes e as espécies reativas de oxigênio (1O_2 , $HO\bullet$) mostraram-se muito importantes durante a degradação do BPA. O rendimento quântico para fotólise de BPA foi de 0,0075 mol BPA mol fótons $^{-1}$, determinado a partir dos dados experimentais através de um modelo matemático para degradação fotolítica do BPA em função do tempo. Para tanto, considerou-se um sistema de tratamento formado por um reator tubular e um tanque de mistura com recirculação entre eles, sendo o reator tubular tratado como uma série de três reatores contínuos de mistura perfeita (CSTR) associados entre si. Através da análise estatística dos dados experimentais para duas respostas (constante específica de degradação do BPA e porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 minutos) avaliaram-se os efeitos das variáveis envolvidas (concentração inicial de BPA e taxa específica de emissão de fótons).

Palavras-chaves: BPA. Fotólise UV. Rendimento quântico. Espécies reativas de oxigênio. Análise estatística.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate bisphenol A (BPA) degradation in aqueous solution by direct photolysis under UV radiation at 254 nm, considering the effects of the specific rate of photon emission (0.87×10^{18} ; 1.4×10^{18} and 3.6×10^{18} fótions $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$) and the initial BPA concentration ($10\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$), according to a Doehlert experimental design. The experiments were performed in a glass tubular photochemical reactor of 3.9 L equipped with a concentric low pressure mercury vapor lamp of 36 W. The experimental results indicated that BPA degradation decreases with increasing initial concentration, following pseudo first-order decay, and increases with increasing specific rate of photon emission. The values of the specific BPA degradation rate varied in the range $0.001\text{-}0.0066 \text{ min}^{-1}$, while BPA percent degradation at 120 minutes of irradiation varied from 14 to 55%; TOC removal varied from 1.5 to 12.5%. Persistent degradation products were formed, and oxygen reactive species ($^1\text{O}_2$, $\text{HO}\bullet$) showed to exhibit an important role during BPA degradation. The obtained quantum yield of BPA photolysis was $0.0075 \text{ mol BPA mol photons}^{-1}$, determined from the experimental data through a mathematical model for BPA photolytic degradation versus time. With that aim a treatment system formed by a tubular reactor connected with a mixing tank with recirculation between them was considered; the tubular reactor was treated as a series of three associated continuous perfect mixing reactors (CSTR). Through statistical analysis of the experimental data for two responses (specific BPA degradation rate and BPA percent degradation at 120 minutes), the effects of the variables involved in BPA degradation (initial BPA concentration and specific rate of photon emission) were discussed.

Keywords: BPA. UV photolysis. Quantum yield. Reactive oxygen species. Statistical analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do bisfenol A.....	19
Figura 2 – Fluxograma do processo de produção industrial de BPA (Fonte: AGRAWAL e SUMAN, 2012).	21
Figura 3 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor mercúrio de baixa pressão (TUV Philips, 36 W).....	36
Figura 4 – Fotografia do equipamento usado nos experimentos de fotólise.	37
Figura 5 – Esquema simplificado do equipamento usado nos experimentos de fotólise.....	38
Figura 6 – Projeto de experimentos baseado na matriz de Doehlert.....	39
Figura 7 – (a) Espectro de absorção UV do BPA. (b) Espectro de absorção UV do BPA (detalhe para o intervalo de comprimentos de onda de 230 a 300 nm)	42
Figura 8 – Experimentos de hidrólise do BPA em pH 3, 5 e 7 e 25 °C; [BPA] ₀ = 1 mg L ⁻¹	43
Figura 9 – Resultados dos experimentos de degradação do BPA durante a fotólise para diferentes concentrações iniciais de BPA e diferentes taxas específicas de emissão de fótons. Condições: Exp 1: [BPA] ₀ =20 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $3,6 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 2: [BPA] ₀ =40 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $3,6 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 3: [BPA] ₀ =50 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $1,4 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 4: [BPA] ₀ =40 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $0,87 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 5: [BPA] ₀ =20 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $0,87 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 6: [BPA] ₀ =10 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $1,4 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 7: [BPA] ₀ =30 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $1,4 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹	44
Figura 10 – Evolução da concentração de carbono orgânico total (COT) com o tempo nos experimentos de fotólise do BPA. Condições: Exp 1: [BPA] ₀ =20 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $3,6 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 2: [BPA] ₀ =40 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $3,6 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 3: [BPA] ₀ =50 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $1,4 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 4: [BPA] ₀ =40 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $0,87 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 5: [BPA] ₀ =20 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $0,87 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 6: [BPA] ₀ =10 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $1,4 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹ ; Exp 7: [BPA] ₀ =30 mg L ⁻¹ , $E_{P,0}$ = $1,4 \times 10^{18}$ fótons L ⁻¹ s ⁻¹	46
Figura 11 – Representação esquemática do sistema usado para representar o equipamento experimental ilustrado na Figura 5.....	51

Figura 12 – Relação da absorbância medida com a absorbância estimada a partir do modelo empírico..... 53

Figura 13 – Resultados experimentais e calculados da concentração do BPA em função do tempo durante a fotólise em pH 5. Exp. 1 ($\square$): $[BPA]_0 = 0,0789 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Exp. 2 ($\circ$): $[BPA]_0 = 0,161 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Exp. 6 ($\diamond$): $[BPA]_0 = 0,0400 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 1,4 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Exp. 7 (Δ): $[BPA]_0 = 0,126 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 1,4 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 54

Figura 14 – Espectros de excitação (absorção UV) e emissão (fluorescência) do BPA obtidos em éter dietílico (Fonte: OLMO *et al.*, 2000)..... 56

Figura 15 – Resultados da fotólise de BPA em baixa concentração de oxigênio dissolvido ($\blacklozenge$), na presença de supressor de oxigênio singlete ($\blacksquare$), na presença de supressor de radicais hidroxila ($\times$) e na presença de oxigênio dissolvido ($\sim 9 \text{ mg L}^{-1}$) ($\blacktriangle$); $[BPA]_0 = 17,6 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_0 = 5$ e $E_{p,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em todos os experimentos..... 57

Figura 16 – Mecanismo de degradação do BPA via fotólise. Estrutura 1: catecol, estrutura 2: 4- (2-hidroxi propano-2-il) catecol. Adaptado de Kondrakov *et al.* (2014). 58

Figura 17 – Diagrama de Pareto para a constante específica de degradação do BPA (Y_1, min^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7511$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA; X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons..... 61

Figura 18 – (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a constante específica de degradação do BPA (Y_1, min^{-1}) segundo o modelo dado pela equação (25). (b) Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta..... 62

Figura 19 – (a) Superfície de resposta descrita pela equação (25), que relaciona a constante específica de degradação do BPA (Y_1, min^{-1}) com a concentração inicial de BPA (variável codificada X_1) e com a taxa específica de emissão de fótons (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno correspondentes..... 63

Figura 20 – Diagrama de Pareto para a porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min ($Y_2, \%$). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7074$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA (mg L^{-1}); X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons ($\text{fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 65

Figura 21 – (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min ($Y_2, \%$) segundo o modelo

da equação 26. (b) Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta..... 66

Figura 21 - (b) Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta..... 66

Figura 22 – (a) Superfície de resposta descrita pela equação 26, que relaciona a porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min (Y_2 , %) com a concentração inicial de BPA (X_1 , mg L⁻¹) e com a taxa específica de emissão de fótons (X_2 , fótons L⁻¹ s⁻¹). (b) Curvas de contorno para a superfície..... 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades químicas e físicas do bisfenol A (CAS 80-05-7) (Fonte: TSAI, 2007; STAPLES et al., 1998).	20
Tabela 2 – Exemplos de trabalhos com referência à ocorrência e concentração de BPA em sistemas de tratamento e no meio ambiente em diferentes países.....	22
Tabela 3 – Exemplos de trabalhos de fotodegradação do BPA.	25
Tabela 3 (cont.) - Exemplos de trabalhos de fotodegradação do BPA.....	26
Tabela 4 – Exemplos de trabalhos sobre fotólise de BPA.....	32
Tabela 4 (cont.) – Exemplos de trabalhos sobre fotólise de BPA.....	33
Tabela 5 – Condições dos experimentos de fotólise.	39
Tabela 6 - Resultados da degradação do BPA via fotólise direta: constante cinética de degradação de BPA de pseudo primeira-ordem (k , min^{-1}); tempo de meia vida ($t_{1/2}$, min); porcentagem de degradação do BPA em 120 min (%). pH 5 em todos os experimentos.....	456
Tabela 7– Matriz Doehlert com valores codificados de X_1 e X_2 das variáveis independentes e valores das respostas das variáveis dependentes consideradas para análise estatística.....	59
Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) para a constante cinética de degradação do BPA (min^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7511$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA; X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons.	61
Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) para a porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min (Y_2 , %). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t= 12,7062$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA (mg L^{-1}); X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons ($\text{fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$).	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BPA	Bisfenol A
CT	Carbono Total
CI	Carbono Inorgânico
C_p	Concentração do pseudo-componente
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio (<i>Reactive Oxygen Species</i>)
UV	Radiação Ultravioleta
YES	<i>Yeast Strogen Screen</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

C_A	Concentração de BPA	mg L ⁻¹
$\log K_{ow}$	Coeficiente de partição octanol-água	-
k	Constante cinética de velocidade de degradação do BPA	min ⁻¹
d	Diâmetro interno do reator	m
D_{AB}	Coeficiente de difusão do BPA em água	m ² s ⁻¹
D^*	Coeficiente de dispersão	m ² s ⁻¹
D_h	Diâmetro hidráulico para tubo anular	m
D_i	Diâmetro interno do tubo externo	m
N_0	Taxa de incidência de fótons	mol fótons s ⁻¹
pK_A	Log da constante de equilíbrio ácido-base	-
r_{BPA}	Taxa de degradação do bisfenol A	min ⁻¹
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida	min
Φ_{BPA}	Rendimento quântico	mol BPA/mol fótons
ρ	Massa específica do fluido	kg m ⁻³
v	Velocidade do fluido	m s ⁻¹
μ	Viscosidade do fluido	kg m s ⁻¹

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Propriedades químicas e físicas do bisfenol A.....	19
3.2 Produção de bisfenol A	20
3.3 A ocorrência de BPA no meio ambiente	21
3.4 Toxicidade.....	22
3.5 Tratamentos para remoção de BPA.....	23
3.6 Fotólise direta.....	27
3.6.1 O papel da fotólise direta na degradação do BPA	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Reagentes.....	35
4.2 Equipamento experimental e procedimentos	36
4.2.1 Equipamento experimental	36
4.2.2 Determinação do coeficiente de absorção molar do BPA.....	38
4.2.3 Estudo da hidrólise do BPA	38

4.2.4 Planejamento experimental para estudo da fotólise do BPA: Matriz Doehlert	39
4.2.5 Estudo da influência da influência das espécies reativas de oxigênio (ros) na fotólise do BPA	40
4.2.6 Análises	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Determinação do coeficiente de absorção molar do BPA	41
5.2 Estudo da hidrólise do BPA	43
5.3. Influência da variação da concentração inicial de bpa e da taxa de emissão de fótons na fotólise direta do BPA	43
5.4 Determinação do rendimento quântico para a fotólise do BPA em 254 nm .	46
5.4.1 Derminação do número de reatores contínuos de mistura perfeita (CSTR).....	47
5.4.2 Modelagem da degradação de BPA via fotólise	49
5.5 Influência das espécies reativas de oxigênio na fotólise do BPA.....	54
5.6 Mecanismo de degradação do BPA via fotólise	57
5.7 Análise estatística dos resultados do projeto experimental doehlert.....	59
5.7.1 Variável dependente: constante específica de degradação do BPA (Y_1 , min ⁻¹).....	60
5.7.2 Variável dependente: porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 minutos (Y_2 , %).....	63
6. CONCLUSÕES	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas tem aumentado a preocupação com compostos químicos que interagem com o sistema endócrino, conhecidos com perturbadores endócrinos. Estes podem mimetizar ou bloquear as ações dos hormônios naturais em organismos vivos e prejudicar seu funcionamento normal, como o crescimento, metabolismo e reprodução (LI *et al.*, 2010). Durante a última década, esses compostos despertaram grande atenção científica em todo o mundo por causa de sua ampla distribuição e efeitos potencialmente nocivos para a saúde. Perturbadores endócrinos como pesticidas, herbicidas, medicamentos hormonais, produtos químicos industriais (bisfenol A), entre outros, são liberados no meio ambiente no decorrer de todo o seu ciclo de vida, especialmente durante a fabricação, armazenamento, utilização ou eliminação (WU *et al.*, 2016). Com isso, sua quantificação nos diferentes compartimentos ambientais é, portanto, vital para a avaliação dos seus potenciais impactos ecológicos. Diversos desses compostos têm sido encontrados em águas superficiais e subterrâneas, águas residuais, sedimentos e até mesmo em água potável (FERNANDEZ *et al.*, 2007).

A produção mundial de bisfenol A (BPA) é de 3,5 milhões de toneladas anuais e, nas últimas décadas, o mesmo vem recebendo atenção por parte dos órgãos reguladores e da comunidade científica, devido ao aumento da contaminação ambiental por esse composto (SODRÉ *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2006). De fato, estudos revelam que mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) o BPA pode apresentar atividade estrogênica, o que pode levar a sérios problemas de saúde na população (ROSENFELDT e LINDEN, 2004). Segundo a USEPA (1997) *apud* UMAR *et al.* (2013), o BPA é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais.

O BPA é um monômero utilizado na produção de resinas epóxi e policarbonato na indústria de plásticos (STAPLES *et al.*, 1998). No Brasil não há legislação específica que estabeleça a concentração máxima de BPA em água para o consumo humano, em alimentos e recipientes de plástico, exceto para

mamadeiras; neste caso, desde janeiro de 2012 está vigente a Resolução RDC 41/2011 que proíbe a importação e fabricação de mamadeiras contendo BPA.

Devido às dificuldades em remover por completo poluentes orgânicos persistentes lançados no meio ambiente em baixas concentrações, através dos tratamentos convencionais, têm sido estudadas outras técnicas para a degradação destes compostos, como os Processos Oxidativos Avançados (POA), conjunto de tecnologias que vem crescendo e se difundido nos últimos anos. Por meio dos POA é possível eliminar ou transformar produtos resistentes à biodegradação a produtos com maior biodegradabilidade (BRITO e SILVA, 2012).

Como contribuição ao estudo de POAs fotoirradiados voltados à degradação de compostos perturbadores endócrinos, neste trabalho foi estudada a influência dos efeitos da taxa específica de emissão de fótons e da concentração inicial do contaminante na degradação do BPA via fotólise, e também investigar o papel das espécies reativas de oxigênio (ROS) no processo de fotólise.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar a degradação do BPA em solução aquosa via fotólise direta, para diferentes taxas específicas de emissão de fótons pela fonte radiante e diferentes concentrações do poluente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar as soluções aquosas antes e após o tratamento quanto à degradação do BPA, à remoção de carbono orgânico total, a fim de avaliar o desempenho do processo estudado;
- ✓ Determinar o rendimento quântico da fotólise do BPA em 254 nm;

- ✓ Estudar o papel das espécies reativas de oxigênio (ROS) no processo de fotólise direta;
- ✓ Avaliar os efeitos das variáveis envolvidas na degradação do BPA através de análises estatísticas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades químicas e físicas do bisfenol A

O BPA é um composto químico sintético (Figura 1) e pode ser comercializado em forma de flocos, pérolas ou cristais.

Figura 1 - Fórmula estrutural do bisfenol A.

O BPA é utilizado como um intermediário na produção de resinas epóxi e policarbonato. Esse tipo de plástico está presente em mamadeiras, garrafas de água, em papéis térmicos, recipientes de plástico para alimentos e bebidas, em revestimentos de latas de alimentos, equipamentos elétricos e eletrônicos, entre outros (HUSAIN e QAYYUM, 2013; HUANG *et al.*, 2012).

O destino e a distribuição no meio ambiente de compostos orgânicos podem ser previstos ao analisar as suas propriedades associadas ao risco ambiental, como a solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry e o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) (TSAI, 2007). O BPA possui solubilidade moderada em água, baixa pressão de vapor e baixa constante de Henry ($1 \times 10^{-10} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$) (TSAI, 2007; STAPLES *et al.*, 1998). Os valores de $\log K_{ow}$ estão entre 2,20 e 4,16, o que indica que o BPA pode ser adsorvido pela matéria orgânica presente nos

sedimentos (TSAI, 2007). Na Tabela 1 são apresentadas as principais propriedades do BPA.

Tabela 1 - Principais propriedades químicas e físicas do bisfenol A (CAS 80-05-7) (Fonte: TSAI, 2007; STAPLES et al., 1998).

Propriedades	Valores
Massa molar (g mol ⁻¹)	228,29
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Densidade (g cm ⁻³)	1,195
Ponto de ebulição (°C) (1 atm)	398
Ponto de fusão (°C) (1 atm)	157
pKa	9,6-10,2
Solubilidade (mg L ⁻¹)	120-300
Pressão de vapor (atm)	5,3×10 ⁻¹¹
logK _{ow}	2,20-4,16

3.2 Produção de bisfenol A

O BPA é produzido através da reação de condensação de dois mols de fenol com um mol de acetona em meio ácido (equação 1):

No processo de produção industrial do BPA (esquematizado na Figura 2), o fenol, a acetona e o ácido clorídrico (catalisador) são injetados no reator. A conversão para o BPA ocorre por volta de 75 °C. A mistura passa pela coluna de ácido clorídrico, água e fenol para a retirada dos mesmos. Com isso, o BPA passa pelo processo de cristalização, purificação e secagem para aumentar o seu grau de pureza (GROSHART, OKKERMAN, PIJNENBURG, 2001).

Figura 2 – Fluxograma do processo de produção industrial de BPA (Fonte: AGRAWAL e SUMAN, 2012).

De acordo com GROSHART *et al.* (2001) a Europa, Estados Unidos e China eram os maiores produtores mundiais de BPA. Essa produção aumentou de 1,1 milhões de toneladas em 1993 para 3,2 milhões de toneladas em 2005. Em 2008, no Brasil, a capacidade anual de produção de BPA foi de 27000 toneladas por ano, enquanto a dos Estados Unidos foi de 1075000 toneladas por ano (JIAO e GHENG, 2008). Já a produção mundial de BPA cresceu de 3,9 milhões de toneladas em 2006 para 5 milhões de toneladas em 2010 (HUANG *et al.* (2012).

3.3 A ocorrência de BPA no meio ambiente

Em razão do elevado volume de produção de BPA e do mesmo estar presente em vários produtos comerciais, sua ocorrência no meio ambiente é resultado de resíduos de produtos que contêm esse composto e/ou descargas de efluentes industriais.

Em 2006, a comissão da União Europeia responsável pelas diretrizes de segurança em alimentos (EFSA – *European Food Safe Authority*) declarou que a quantidade segura de ingestão de BPA deve ser inferior a 0,05 mg BPA kg⁻¹ corporal (GATTI, 2009).

A ocorrência de BPA em diferentes compartimentos ambientais, estações de tratamento de águas residuais, esgoto e água de abastecimento tem sido descrita na literatura, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Exemplos de trabalhos com referência à ocorrência e concentração de BPA em sistemas de tratamento e no meio ambiente em diferentes países.

Autor	País	Monitoramento	Concentração de BPA detectada
LEE e PEART (2000)	Canadá	Águas residuais	0,08 - 4,98 µg L ⁻¹
KUCH e SCHMITER (2001)	Alemanha	Águas superficiais	16 ng L ⁻¹
FUKAZAWA <i>et al.</i> (2001)	Japão	Efluentes provenientes da reciclagem de papel	8 - 370 µg L ⁻¹
GANG <i>et al.</i> (2005)	China	Esgoto	2,5 - 11,4 ng L ⁻¹
GOMEZ <i>et al.</i> (2007)	Espanha	Águas residuais	0,5 ng L ⁻¹
JACKSON e SUTTON (2008)	Estados Unidos	Águas residuais	0,31 - 6,5 µg L ⁻¹
GONG <i>et al.</i> (2008)	China	Águas superficiais	0,98 - 0,54 µg L ⁻¹
RIBEIRO <i>et al.</i> (2009)	Portugal	Águas superficiais	10,7 µg L ⁻¹
BERALDO (2012)	Brasil (Americana-SP)	Águas superficiais	5,6 - 295,2 µg L ⁻¹

3.4 Toxicidade

Diversos contaminantes têm mostrado efeitos adversos sobre o sistema endócrino. Numerosas substâncias químicas de uso industrial, doméstico e agrícola possuem atividade hormonal comprovada. Entre os compostos químicos com atividade estrogênica, estão os hormônios presentes em cosméticos químicos, anabolizantes utilizados em rações animais e outros poluentes orgânicos persistentes (POP). Esses contaminantes, presentes em efluentes industriais,

residenciais e das estações de tratamento de água e esgoto representam importante fonte de contaminação ambiental (FONTENELE *et al.*, 2010).

Na atualidade, o BPA é um dos produtos químicos de maior prevalência nos produtos comercializados (FONTENELE *et al.*, 2010) e tem potencial para bioacumulação nos tecidos de organismos vivos (FELIS *et al.*, 2001). O BPA também é considerado causador de câncer na próstata, doenças cardiovasculares, diabetes do tipo 2, desequilíbrio hormonal e outros (UMAR *et al.*, 2013). Estudos revelam que o BPA pode ser responsável por vários efeitos, incluindo a feminização em várias espécies animais, tais como peixes. Concentrações entre 1 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ mostraram ser altamente tóxicas para espécies marinhas e de água doce (VANDENBERG *et al.*, 2007).

A degradação de BPA e o desaparecimento de suas atividades estrogênicas são importantes no tratamento de água. O teste YES (*Yeast Strogen Screen*) é um método usado para identificar um perturbador endócrino utilizando uma levedura geneticamente modificada que simula células-alvo do sistema estrogênico. NEAMTU e FRIMMEL (2006) utilizaram o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e verificaram forte atividade estrogênica na solução após cerca de 50% do BPA terem sido removidos após 60 minutos de tratamento; após 120 minutos, os resultados mostraram que a atividade estrogênica do BPA diminuiu com o tempo de irradiação. O teste com *Vibrio fischeri* (bactéria marinha luminescente) é um dos métodos mais utilizados, em que é medida a redução da luminescência emitida naturalmente pela bactéria quando a mesma é exposta em contato com o perturbador endócrino (COSTA *et al.*, 2008).

3.5 Tratamentos para remoção e BPA

Na literatura são reportadas algumas técnicas convencionais para a degradação de compostos perturbadores endócrinos: oxidação/biodegradação, coagulação/floculação, osmose inversa e outras (TIJANI *et al.*, 2014). Porém, essas

técnicas demandam muito tempo para remover esses tipos de compostos em elevadas concentrações.

Xie *et al.* (2012) avaliaram a remoção do BPA através da osmose direta (OD) e osmose inversa (OI). Para um tempo total de 400 minutos a porcentagem de remoção de BPA foi de 75 e 90% para OI e OD, respectivamente.

Ramos *et al.* (2015) estudaram a remoção do BPA via membrana. O tempo total de tratamento foi de 24 horas e a porcentagem de remoção, de 94,5%. No entanto, quando a técnica foi aplicada para amostras de águas residuais, a presença de coloides e a formação de precipitados afetaram a estabilidade da membrana enzimática.

Dessa forma, têm sido estudadas técnicas alternativas para a degradação de perturbadores endócrinos, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POA). Nas últimas décadas aumentou o interesse por esses processos, devido à eficiência da radiação UV combinada a oxidantes na degradação de poluentes emergentes. Na Tabela 3, estão apresentados alguns exemplos de trabalhos da literatura em que foram utilizados diferentes POA para degradação de BPA.

Tabela 3 - Exemplos de trabalhos de fotodegradação do BPA.

Referência	POA	[BPA] ₀ (mg L ⁻¹)	Matriz	Método de fotodegradação	% de remoção ao final do tempo de reação
OHKO <i>et al.</i> (2001)	TiO ₂ /UV	40	Água Milli-Q	A solução de BPA e suspensão de TiO ₂ (1 g L ⁻¹), foram adicionadas a um recipiente reacional (<i>Pyrex</i>) e irradiada com uma lâmpada de Hg-Xe durante 20 horas	100%
FELIS <i>et al.</i> (2001)	H ₂ O ₂ /UV	10	Água destilada	Os experimentos foram realizados em um reator equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão de 400 W (UVI Lab P400, Vita Tech, Alemanha) durante 30 minutos	99%
LEE <i>et al.</i> (2004)	TiO ₂ /UV	10	Água Milli-Q	O sistema solução de BPA e TiO ₂ imobilizado foram irradiadas em um reator equipado com uma camisa para manter a temperatura constante (25 °C) e uma lâmpada BLB (<i>"Black Light Blue"</i> , Sankyo Co., Japan) durante 6 horas	81%
KATSUMATA <i>et al.</i> (2004)	Foto-Fenton	10	Água destilada	A mistura de BPA e do reagente Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) foi irradiada em um reator (<i>Pyrex</i>) equipado com uma lâmpada xenônio (990 W, Ushio Electronics Co.) no período de 9 minutos	100%
NEAMTU e FRIMMEL (2006)	H ₂ O ₂ /UV	119	Água Milli-Q e Água residual do rio Reno	O reator fotoquímico utilizado continha uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (TN) no seu eixo central. O tempo total de reação foi de 2 horas	62% (água Milli-Q); 58% (efluente residual)

Tabela 3 (cont.) - Exemplos de trabalhos de fotodegradação do BPA.

Referência	POA	[BPA] ₀ (mg L ⁻¹)	Matriz	Método de fotodegradação	% de remoção ao final do tempo de reação
TORRES <i>et al.</i> (2008)	Foto-Fenton	27	Água Milli-Q	O reator fotoquímico utilizado consiste de três recipientes irradiados com um sistema de simulação da luz solar CPS (Atlas GmbH), acoplado a um sistema de ultrassom. Tempo de reação de 60 minutos	92%
BAEZA e KNAPPE (2011)	H ₂ O ₂ /UV	0,91	Água residual	Foi utilizado um reator de bancada equipado com quatro lâmpadas UV de baixa pressão de mercúrio	90%
SILVA <i>et al.</i> (2014)	TiO ₂ /UVC e TiO ₂ /UVA	5	Água Milli-Q	Os experimentos foram realizados em um reator de mistura completa com agitação. As lâmpadas utilizadas foram UV-C e UV-A. O tempo total de irradiação foi de 2 horas	98% (TiO ₂ /UVC); 77% (TiO ₂ /UVA)
SHARMA <i>et al.</i> (2015)	UV/peroximosulfato	50	Água Milli-Q	Foi utilizado um reator fotoquímico de borossilicato acoplado a uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Tempo total de irradiação de 6 horas	97%

Ohko *et al.* (2001) utilizaram TiO_2/UV para avaliar a fotodegradação do BPA em meio aquoso. Foi utilizada solução de BPA de 40 mg L^{-1} e nessa solução foi adicionado 1 g L^{-1} de TiO_2 formando uma suspensão. Antes do experimento de fotodegradação, essa suspensão foi agitada por mais de 12 horas no escuro até atingir o equilíbrio de adsorção do BPA no fotocatalisador TiO_2 . A suspensão de TiO_2 contendo BPA foi irradiada por uma lâmpada de Hg-Xe (Luminar Ace 210, Hayashi Tokei). Após 15 horas de irradiação, mais de 99% da concentração inicial de BPA foram removidos.

Felis *et al.* (2001) avaliaram a degradação do BPA por meio do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na presença e ausência dos íons HCO_3^- como sequestrador de radicais hidroxila. Todos os experimentos foram realizados em um reator de 350 mL equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (UVI LabP400, Vita Tech, Alemanha), com emissão de 255 a 579 nm. Foi utilizada concentração inicial de BPA de 10 mg L^{-1} e de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 . Após 30 minutos de reação foi observada diminuição de mais de 99% da concentração inicial de BPA, enquanto na presença dos íons HCO_3^- a porcentagem de remoção de BPA foi menor.

Lee *et al.* (2004) utilizaram TiO_2/UV para avaliar a degradação do BPA. A concentração inicial de BPA foi de 10 mg L^{-1} e o TiO_2 imobilizado foi preparado a partir do método sol-gel (KANG *et al.*, 2001). A solução de BPA contendo TiO_2 imobilizado foi irradiada em um reator equipado com uma camisa para manter a temperatura constante (25°C) e uma lâmpada BLB (*“Black Light Blue”*, Sankyo Co., Japan), com máximo de emissão no comprimento de onda de 365 nm. Ao final de 6 horas de reação, a concentração inicial de BPA caiu 81%.

Katsumata *et al.* (2004) estudaram a degradação do BPA por meio do processo foto-Fenton. A mistura de BPA e de reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) foi irradiada em um reator de 30 mL (Pyrex) equipado com uma lâmpada xenônio (990 W, Ushio Electronics Co.), com emissão de 320 a 410 nm. A concentração inicial de BPA foi de 10 mg L^{-1} , $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $13,6 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 . A degradação completa do BPA ocorreu após 9 minutos.

Irmak *et al.* (2005) avaliaram a degradação do BPA através do processo O_3 /UV. Foi utilizado um reator cilíndrico equipado com lâmpada UV de vapor de mercúrio de baixa pressão (UVP Inc., Upland, CA, USA). A concentração inicial de BPA foi de 91 mg L^{-1} e a dosagem de O_3 durante os experimentos foi de $0,896 \text{ mg min}^{-1}$. A degradação completa do BPA ocorreu em 90 minutos.

Neamtu e Frimmel (2006) estudaram a degradação de BPA em água Milli-Q e em água residual do rio Reno, por meio do processo H_2O_2 /UV. Uma solução de BPA, à concentração inicial 119 mg L^{-1} , foi preparada utilizando água Milli-Q, essa mesma concentração inicial de BPA foi a encontrada no efluente residual. A concentração de H_2O_2 utilizada nos experimentos foi de 17 mg L^{-1} . O reator fotoquímico utilizado de 750 mL continha uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, com emissão em 254 nm. O decaimento da concentração inicial BPA foi de 62% e 58% para o BPA em água Milli-Q e em e água residual, respectivamente, ao final de 120 minutos de tratamento.

Torres *et al.* (2008) analisaram o acoplamento entre ultrassom e luz solar simulada na fotodegradação do BPA por meio do processo foto-Fenton. A concentração inicial de BPA foi de 27 mg L^{-1} , $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 . O reator fotoquímico utilizado consistiu de três recipientes de vidro de volume total de 600 mL, irradiados com um sistema de simulação da luz solar CPS (Atlas GmbH) com espectro de emissão de 400 a 800 nm, acoplado a um gerador de ultrassom. Dessa forma, no período de 60 minutos, a concentração inicial de BPA caiu 92%.

Baeza e Knappe (2011) relataram a fotodegradação do BPA por meio do processo H_2O_2 /UV, na presença de compostos bioquimicamente ativos (sulfametoxazol, sulfametazina, sulfadiazina, trimetropim e diclofenaco). As concentrações iniciais desses compostos e do BPA foram de $0,91 \text{ mg L}^{-1}$ e 10 mg L^{-1} de H_2O_2 . Utilizaram-se quatro lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão. Cerca de 90% do BPA foram degradados.

Silva *et al.* (2014) avaliaram a degradação do BPA via TiO_2/UVC e TiO_2/UVA . A concentração inicial de BPA foi de 5 mg L^{-1} e utilizaram-se 240 mg de TiO_2 . Os experimentos foram realizados em um reator de 2,5 L e de mistura completa com agitação. As lâmpadas utilizadas foram UVC (germicida, com emissão no intervalo de 200 a 280 nm) e UVA (luz negra, com emissão de 315 a 400 nm). Para os processos TiO_2/UVC e TiO_2/UVA , a concentração inicial de BPA foi reduzida de 98% e 77%, respectivamente, ao final de 120 minutos.

Por fim, Sharma *et al.* (2015) estudaram a degradação do BPA por meio do processo UV/peroximonosulfato. A concentração inicial de BPA foi de 50 mg L^{-1} e $276,5 \text{ mg L}^{-1}$ de peroximosulfato. Foi utilizado um reator fotoquímico de borossilicato de volume 1 L, acoplado a uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão. Após 6 horas de reação, a concentração inicial de BPA foi reduzida em 97%.

Todos esses processos são foto-irradiados, de modo que a fotólise direta de BPA promovida pela radiação UV deve ser avaliada.

3.6 Fotólise direta

Na fotólise direta, a degradação do substrato ocorre quando o mesmo se encontra em seu estado excitado, gerado a partir da absorção de radiação UV em comprimentos de onda apropriados, iniciando assim a ruptura das ligações químicas das moléculas (PARSONS, 2005; DOMÈNECH *et al.*, 2001).

Durante a absorção de radiação UV por moléculas de um composto pode ocorrer transição eletrônica do seu estado fundamental para o seu estado excitado. A perda dessa energia de excitação pode acontecer através de processos radiativos, não-radiativos e dissociação homolítica. O mecanismo simplificado da fotólise por meio da dissociação homolítica é apresentado pelas reações dadas pelas reações dadas pelas equações (2) a (7) (PARSONS, 2005):

Em (2), ao absorver a radiação UV a molécula AB passa do estado fundamental para um estado eletronicamente excitado (altamente energético). A cisão homolítica (3) é a etapa determinante do mecanismo, os radicais escapam do invólucro do solvente (*solvente cage*) e podem sofrer reações de oxidação/redução. A alta probabilidade de ocorrer recombinação dos radicais primários no invólucro do solvente (4) explica o baixo rendimento quântico frequentemente observado com os compostos orgânicos em meio condensado, em comparação com aqueles na fase gasosa. Em solventes polares é possível observar a cisão heterolítica (5). É importante também a transferência de elétrons (6) ou de energia (7) para o O₂ dissolvido (estado fundamental triplete) presente na solução. Nesse caso, espécies reativas de oxigênio (ROS), como o ânion radical superóxido (O₂^{•-}) e oxigênio singleto (¹O₂) são geradas, retornando a molécula AB a seu estado fundamental (PARSONS, 2005). Dessa forma, fica evidente que o oxigênio dissolvido desempenha um papel importante na degradação oxidativa de poluentes, afetando as taxas de degradação, os intermediários de reação formados e a mineralização do carbono orgânico total (PARSONS, 2005).

O rendimento quântico (Φ) é uma medida quantitativa da eficiência global do processo fotoquímico (OPPENLANDER, 2003) e pode ser definido como (PARSONS, 2005):

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{número total de mols de } P \text{ transformado}}{\text{número total de mols de fótons absorvidos por } P \text{ no sistema}} \quad (8)$$

O rendimento quântico pode também ser definido a partir das taxas de degradação e de absorção de radiação UV pelo poluente P no sistema (PARSONS, 2005):

$$\Phi(\lambda) = \frac{r_P}{I_a(\lambda)} \quad (9)$$

Em que I_a (mol fótons L⁻¹ s⁻¹) é a taxa de radiação UV absorvida pelo poluente P por unidade de volume irradiado.

O comprimento de onda (λ), pH, concentração do poluente, temperatura, solvente e a concentração do oxigênio dissolvido são fatores que podem afetar o valor do rendimento quântico (PARSONS, 2005; OPPENLANDER, 2003).

3.6.1 O papel da fotólise direta na degradação do BPA

Na literatura são reportados alguns exemplos de trabalhos que utilizam a fotólise direta na degradação do BPA (Tabela 4).

Tabela 4 - Exemplos de trabalhos sobre fotólise de BPA.

Referência	[BPA] ₀ (mg L ⁻¹)	Matriz	Método de fotodegradação	% de remoção ao final do tempo de reação
FELIS <i>et al.</i> (2001)	10	Água destilada	Reator equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 400 W (UVI Lab P400, Vita Tech, Germany) durante 30 minutos	97%
ROSENFELDT e LINDEN (2004)	5	Água Milli-Q	Reator de escala laboratorial equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa (General Electric #G15T8) e média pressão (Hanovia Co., Union NJ)	5 e 15%
MEZCUA <i>et al.</i> (2006)	80	Água Milli-Q	Frascos Pyrex de 5 litros expostos à luz solar durante 5 dias	80%
NEAMTU e FRIMMEL (2006)	119	Água Milli-Q e Água residual do rio Reno	O reator fotoquímico utilizado continha uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão no seu eixo central. O tempo total de reação foi de 120 minutos	23% (água Milli-Q); 28% (água residual)

Tabela 4 (cont.) – Exemplos de trabalhos sobre fotólise de BPA.

Referência	[BPA] ₀ (mg L ⁻¹)	Matriz	Método de fotodegradação	% de remoção ao final do tempo de reação
KONDRAKOV <i>et al.</i> (2014)	50	Água Milli-Q	Reator de 200 mL, equipado com um tubo de quartzo e uma lâmpada de vapor de baixa pressão (UVI 40 4C, UV-Technik Meyer, Ortenberg, Alemanha). Tempo total de reação de 130 minutos	100%
PLAHUTA <i>et al.</i> (2014)	20	Água Milli-Q	Reator equipado com uma lâmpada de vapor mercúrio de baixa pressão (Dr. Hönle AG). Tempo total de reação 6 horas	84%
SILVA <i>et al.</i> (2014)	5	Água Milli-Q	Reator de mistura completa com agitação, equipado com uma lâmpada UV germicida (PLS, Philips, Holanda). Tempo total de reação de 120 minutos.	70%

Felis *et al.* (2001) avaliaram a fotólise do BPA (10 mg L^{-1}) em solução aquosa. Foi utilizado um reator de 350 mL equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (UVI Lab P400, Vita Tech, Alemanha), com emissão de 255 a 579 nm. No final de 30 minutos de reação, a porcentagem de degradação do BPA foi de 97%.

Rosenfeldt e Linden (2004) estudaram a fotodegradação do BPA via fotólise direta. A concentração inicial de BPA foi de 5 mg L^{-1} . Os experimentos foram realizados em um reator de feixe colimado de escala laboratorial, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa (General Electric #G15T8) e média pressão (Hanovia Co., Union NJ). As porcentagens de degradação do BPA foram de 5 e 15%, para a lâmpada de baixa e média pressão, respectivamente. A degradação de BPA seguiu cinética de pseudo primeira-ordem.

Mezcua *et al.* (2006) avaliaram a fotodegradação do BPA expondo a solução à radiação solar. A solução de BPA (80 mg L^{-1}) foi adicionada a um frasco Pyrex de 5 litros no período de 5 dias. A porcentagem de degradação do BPA foi de 80%.

Nemtu e Frimmel (2006) estudaram a degradação de BPA em água Milli-Q e em água residual do Rio Reno por meio da fotólise direta. Uma solução de BPA à concentração inicial 119 mg L^{-1} ; essa mesma concentração inicial de BPA foi encontrada na água residual do Rio Reno. O reator fotoquímico de 750 mL continha uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (TN), com emissão em 254 nm. A degradação observada foi de pseudo primeira-ordem. As porcentagens de degradação de BPA foram de 23% e 28%, para água Milli-Q e água residual, respectivamente.

Kondrakov *et al.* (2014) avaliaram a fotodegradação do BPA através da fotólise direta. Foi utilizado um reator de 200 mL, equipado com um tubo de quartzo e uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (UVI 40 4C, UV-Technik Meyer, Ortenberg, Alemanha). A concentração inicial de BPA utilizada foi de 50 mg L^{-1} . Ao final do tempo de reação (130 minutos) ocorreu a degradação completa do BPA.

Plahuta *et al.* (2014) observaram a degradação do BPA via fotólise direta. Os experimentos foram conduzidos em um reator equipado com uma lâmpada de vapor mercúrio de baixa pressão (Dr. Hönle AG). A concentração inicial de BPA foi de 20 mg L⁻¹. Esta concentração foi utilizada, devido a um estudo reportado na literatura, em que a concentração máxima de BPA encontrada em lixiviados não tratados é de 17,2 mg L⁻¹ (YAMAMOTO *et al.*, 2001). Após 6 horas de reação, a porcentagem de degradação do BPA foi de 84%.

Silva *et al.* (2014) avaliaram a fotodegradação do BPA por meio da fotólise direta. Os experimentos foram realizados em um reator de 2,5 L de mistura completa com agitação, acoplado a uma lâmpada UV-C (germicida, com emissão de 200 a 280 nm). A concentração inicial de BPA foi de 5 mg L⁻¹. A degradação do BPA seguiu cinética de pseudo primeira-ordem. A porcentagem de degradação de BPA após 120 minutos foi de 70%.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água Milli-Q. O padrão de bisfenol A [BPA, 228,29 g mol⁻¹, grau técnico ≥ 99% m/m, IUPAC 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, CAS 80-05-7] utilizado durante os experimentos foi adquirido da Sigma-Aldrich. Para ajuste de pH das soluções foram utilizadas solução aquosa de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ (preparada a partir de H₂SO₄ 98% m/m, Vetec) ou solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ (preparada a partir de NaOH 97% m/m, Vetec). Para análises de HPLC, acetonitrila e ácido acético glacial (100%), ambos de grau HPLC, foram adquiridos da Merck.

4.2 Equipamento experimental e procedimentos

4.2.1 Equipamento experimental

Nos experimentos de fotólise foi utilizado um reator fotoquímico tubular de vidro borossilicato (diâmetro interno do tubo externo, 46 mm; comprimento irradiado, 1120 mm; volume útil, 3,9 L), equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (LP) tubular concêntrica (TUV Philips, 36 W), com diâmetro de 30 mm, com emissão de radiação UV em 253,7 nm. O espectro de emissão da lâmpada é apresentado na Figura 3 e foi obtido por meio de um espectrorradiômetro (marca Luzchem, modelo SPR-4002). Três diferentes taxas de emissão de fótons foram obtidas encapando-se a superfície da lâmpada homogeneamente em diferentes frações com um material opaco (papel alumínio). Por meio da actinometria de ferrioxalato (BRAUN *et al.*, 1991), foi possível obter as taxas de emissão de fótons por unidade de volume correspondentes ($E_{P,0}$, fótons $L^{-1} s^{-1}$), quais sejam $0,87 \times 10^{18}$; $1,4 \times 10^{18}$ e $3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$. O campo de radiação no interior do reator fotoquímico é considerado uniforme.

Figura 3 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor mercúrio de baixa pressão (TUV Philips, 36 W).

O fluido escoia pela região anular entre a lâmpada e a parede interna do tubo externo, em contato direto com a parede da fonte radiante.

A solução de BPA contida do tanque de recirculação foi mantida a 25 °C por meio de um banho termostático (marca Julabo, modelo EC). Todo conteúdo do tanque é agitado através de um agitador mecânico. A circulação do fluido é feita entre o tanque e o reator fotoquímico empregando-se uma bomba centrífuga; a vazão é ajustada por meio de uma válvula de agulha e lida no rotâmetro (Tecnal, TE 139). A fotografia e o esquema do equipamento experimental são apresentados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Figura 4 – Fotografia do equipamento usado nos experimentos de fotólise.

Figura 5 – Esquema simplificado do equipamento usado nos experimentos de fotólise.

4.2.2 Determinação do coeficiente de absorção molar do BPA

Para obter o coeficiente de absorção molar (ϵ) foi utilizado um espectrofotômetro UV-visível (Varian Cary 50) e para cada comprimento de onda (200 a 300 nm) foi obtido o coeficiente angular da curva de absorbância em função da concentração do BPA. Dessa forma, foi possível obter a dependência de ϵ com o comprimento de onda.

4.2.3 Estudo da hidrólise do BPA

Para os experimentos de hidrólise do BPA foi utilizada concentração de 1 mg L⁻¹ a 25 °C e pH foi ajustado em 3, 5 e 7. Os frascos foram colocados em uma incubadora rotativa (Tecnal, modelo TE-421) e mantidos na ausência de luz, sob agitação de 200 rpm com termostatização. As amostras foram retiradas nos tempos 0 h, 2 h, 4 h, 12 h e 24 h e analisadas por cromatografia líquida.

4.2.4 Planejamento experimental para estudo da fotólise do BPA: Matriz Doehlert

Para a realização dos experimentos de fotólise foi utilizado um projeto de experimentos baseado na matriz de Doehlert (CAMPAÑA *et al.*, 1997) para duas variáveis independentes (concentração inicial de BPA, mg L^{-1} , X_1 ; e taxa de emissão de fótons por unidade de volume do reator, E_{p0} , X_2) (Figura 6). Os experimentos foram realizados em duplicata, resultando em um total de 14 experimentos.

Figura 6 – Projeto de experimentos baseado na matriz de Doehlert.

Esses experimentos foram realizados em pH inicial igual a 5,0 e deixado livre durante os experimentos. A Tabela 5 apresenta as condições desses experimentos.

Tabela 5 – Condições dos experimentos de fotólise.

Nº exp.	[BPA] ₀ nominal (mg L^{-1})	E_{p0} ($\times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	20	3,6
2	40	3,6
3	50	1,4
4	40	0,87
5	20	1,4
6	10	1,4
7	30	1,4

Para preparar as soluções aquosas de BPA, utilizou-se uma balança analítica (Mettler Toledo, modelo XS205 Dual Range) para pesar a massa de BPA equivalente a cada experimento. O pH da solução de BPA foi corrigido para 5 após ser transferida para o reator, com uma solução aquosa de H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Este pH foi selecionado tendo em vista a possível aplicação do processo de UV/ H_2O_2 , para o qual o estudo da fotólise na ausência de H_2O_2 consiste no controle. Por fim, acionou-se o banho termostático para manter a temperatura da solução no reator a 25 °C.

Antes de irradiar as soluções, a amostra inicial foi coletada, e então a lâmpada foi acionada. As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e em seguida caracterizadas segundo as técnicas analíticas descritas posteriormente.

4.2.5 Estudo da influência das espécies reativas de oxigênio (ROS) na fotólise do BPA

Para estudar a influência das espécies reativas de oxigênio, foram realizados experimentos de fotólise na ausência de oxigênio dissolvido, presença de supressor de oxigênio singlete e na presença de supressor de radicais hidroxila. Para remoção de oxigênio dissolvido na solução de BPA foi feito borbulhamento de nitrogênio. Para a supressão de oxigênio singlete, foi utilizada azida de sódio (NaN_3), cuja concentração foi escolhida de modo que 90% da radiação incidente fossem absorvidos pelo BPA, como indicado pela equação 10:

$$\frac{C_{BPA} \times \varepsilon_{BPA}}{C_{BPA} \times \varepsilon_{BPA} + C_{az} \times \varepsilon_{az}} = 0,9 \quad (10)$$

Em que C_{BPA} = concentração do BPA (mol L^{-1}); ε_{BPA} = coeficiente de absorção molar do BPA ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em 254 nm; C_{az} = concentração da azida de sódio (mol L^{-1});

ϵ_{az} = coeficiente de absorção molar da azida de sódio ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em 254 nm (PEIXOTO, 2013).

Para a supressão dos radicais hidroxila foi utilizado 2-propanol a uma concentração dez vezes superior à concentração de BPA em solução.

4.2.6 Análises

4.2.6.1 Cromatografia líquida de alta resolução (HPLC)

A análise de BPA foi realizada empregando o equipamento de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) da marca Shimadzu, modelo LC20 e equipado com uma coluna C18 (Phenomenex, 250 mm $\times$ 4,6 mm; 5 μm), com detector UV/visível (SPD20A). A fase móvel usada foi acetonitrila (fase B) e uma mistura de água Milli-Q contendo ácido acético (fase A) a 0,2 % (v/v), resultando na fase móvel (50 A:50 B), à vazão de 1 mL min^{-1} em condições isocráticas. O volume de injeção foi de 50 μL , comprimento de onda de 230 nm e tempo total de análise de 8 minutos.

4.2.6.2 Carbono orgânico total (COT)

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas empregando o equipamento Shimadzu (modelo TOC-L). A partir da diferença das concentrações de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) foi possível obter o COT nas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do coeficiente de absorção molar do BPA

A absorção de fótons por moléculas pode resultar em reações fotoquímicas e a probabilidade das moléculas absorverem luz em um comprimento de onda específico está associada ao coeficiente de absorção molar (ϵ) (BAEZA e KNAPPE,

2011). Para o BPA, o valor de ϵ foi determinado em função do comprimento de onda e com isso foi obtido o espectro de absorção apresentado na Figura 7.

Figura 7 - (a) Espectro de absorção UV do BPA. (b) Espectro de absorção UV do BPA (detalhe para o intervalo de comprimentos de onda de 230 a 300 nm).

O espectro de absorção UV do BPA apresenta uma banda mais intensa por volta de 230 nm e uma de menor intensidade em torno de 280 nm. A eficiência da fotólise depende do coeficiente de absorção molar do substrato no comprimento de onda em 254 nm. Nesse comprimento de onda, o valor é de $912 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; BAEZA e KNAPPE (2011) obtiveram $750 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

5.2 Estudo da hidrólise do BPA

Para analisar a interferência da hidrólise na degradação do BPA, foram realizados experimentos a 25 °C em pH 3, 5 e 7 na ausência de luz, sob agitação e com duração de 24 horas. A partir da Figura 8, é possível observar que não houve variação significativa na concentração de BPA ao longo do tempo, o que indica que a fotodegradação do BPA não sofre interferência da hidrólise, independente do pH.

Figura 8 – Experimentos de hidrólise do BPA em pH 3, 5 e 7 e 25 °C; [BPA]₀ = 1 mg L⁻¹.

5.3. Influência da variação da concentração inicial de bpa e da taxa de emissão de fótons na fotólise direta do BPA

A fim de avaliar a influência das diferentes concentrações iniciais de BPA- [BPA]₀ e das taxas de emissão de fótons- $E_{P,0}$ na degradação do BPA, foi realizado um planejamento experimental (Figura 6) de duas variáveis (concentração inicial de BPA e taxa de emissão de fótons) baseado na matriz Doehlert (CAMPAÑA *et al.*, 1997). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A Figura 9 mostra o perfil de concentração de BPA versus tempo de exposição à radiação de todos os experimentos de fotólise, para diferentes valores de $[BPA]_0$ e para diferentes taxas específicas de emissão de fótons, $E_{P,0}$. A Tabela 6 apresenta as condições utilizadas nos experimentos de fotólise e o resumo dos resultados obtidos.

Figura 9 – Resultados dos experimentos de degradação do BPA durante a fotólise para diferentes concentrações iniciais de BPA e diferentes taxas específicas de emissão de fótons.

Condições: Exp 1: $[BPA]_0=20$ mg L⁻¹, $E_{P,0}=3,6 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹; Exp 2: $[BPA]_0=40$ mg L⁻¹, $E_{P,0}=3,6 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹; Exp 3: $[BPA]_0=50$ mg L⁻¹, $E_{P,0}=1,4 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹; Exp 4: $[BPA]_0=40$ mg L⁻¹, $E_{P,0}=0,87 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹; Exp 5: $[BPA]_0=20$ mg L⁻¹, $E_{P,0}=0,87 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹; Exp 6: $[BPA]_0=10$ mg L⁻¹, $E_{P,0}=1,4 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹; Exp 7: $[BPA]_0=30$ mg L⁻¹, $E_{P,0}=1,4 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹.

Tabela 6 - Resultados da degradação do BPA via fotólise direta: constante cinética de degradação de BPA de pseudo primeira-ordem (k , min^{-1}); tempo de meia vida ($t_{1/2}$, min); porcentagem de degradação do BPA em 120 min (%). pH 5 em todos os experimentos.

Exp.	$[\text{BPA}]_0$ (mg L^{-1})	$E_{\text{P},0}$ (fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	% degradação (em 120 minutos)
1	20	$3,6 \times 10^{18}$	0,00660	105	55
2	40	$3,6 \times 10^{18}$	0,00426	163	41
3	50	$1,4 \times 10^{18}$	0,00248	279	28
4	40	$0,87 \times 10^{18}$	0,00100	693	14
5	20	$0,87 \times 10^{18}$	0,00243	285	23
6	10	$1,4 \times 10^{18}$	0,00356	195	34
7	30	$1,4 \times 10^{18}$	0,00210	330	23

Ao comparar os resultados dos experimentos 1 e 2 (isto é, fixando a taxa específica de emissão de fótons e variando os valores de $[\text{BPA}]_0$) é possível observar que, no experimento 1, ocorre um aumento na constante cinética de pseudo primeira-ordem e na porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 minutos, o que está associado à menor $[\text{BPA}]_0$. Similarmente, no experimento 5 a constante cinética de pseudo primeira-ordem e a porcentagem de degradação do BPA foram maiores que as obtidas no experimento 4. Já o experimento 6, que apresenta menor $[\text{BPA}]_0$, evidenciou condições adequadas para degradação de BPA, visto que a constante cinética de pseudo primeira-ordem e a porcentagem de degradação foram maiores quando comparadas com os resultados obtidos nos experimentos 3 e 7. De modo geral, quanto maior a concentração inicial do poluente, maior será a quantidade de produtos de degradação formados, maior será a competição pela absorção dos fótons incidentes e com isso, menor a degradação do poluente.

Já em relação às variações das taxas específicas de emissão de fótons, ao fixar a $[\text{BPA}]_0$, os resultados do experimento 1 foram mais satisfatórios do que os obtidos no experimento 5, devido ao maior valor de $E_{\text{P},0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ao fixar o valor de $[\text{BPA}]_0$, no experimento 2 obteve-se melhor desempenho em relação ao observado para o experimento 4, pelo fato da taxa específica de emissão de fótons também ter sido de $3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ no experimento 2.

Ainda que a porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 minutos de irradiação tenha atingido valores entre 14 e 55%, foi analisada a concentração do carbono orgânico total (COT) em função do tempo. Como mostrado na Figura 10, a mineralização do BPA a CO_2 e H_2O não foi significativa no decorrer dos experimentos, formando-se compostos intermediários persistentes. Observa-se diminuição mais significativa da concentração de carbono orgânico total no experimento 1 em comparação à obtida nos demais experimentos, já que nesse experimento foi empregada maior taxa de emissão de fótons ($3,6 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$) e de $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 10 - Evolução da concentração de carbono orgânico total (COT) com o tempo nos experimentos de fotólise do BPA. Condições: Exp 1: $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$; Exp 2: $[\text{BPA}]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$; Exp 3: $[\text{BPA}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{P,0} = 1,4 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$; Exp 4: $[\text{BPA}]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{P,0} = 0,87 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$; Exp 5: $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{P,0} = 0,87 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$; Exp 6: $[\text{BPA}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{P,0} = 1,4 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$; Exp 7: $[\text{BPA}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{P,0} = 1,4 \times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

5.4 Determinação do rendimento quântico para a fotólise do BPA em 254 nm

Os parâmetros cinéticos são necessários para prever o decaimento da concentração do poluente em um reator de geometria específica, para uma dada fonte de luz, vazão e qualidade da água a ser tratada, de tal modo que o tratamento alcance as especificações desejáveis para descarga do poluente (PARSONS,

2005). No caso de processos fotolíticos, é de grande importância o conhecimento do rendimento quântico.

Para determinação do rendimento quântico da fotólise do BPA (Φ), foi proposto um modelo matemático para degradação do BPA em função do tempo, considerando um sistema de tratamento formado por um reator tubular e um tanque de mistura (Figura 5) com recirculação entre eles. O reator tubular foi tratado como uma série de reatores contínuos de mistura perfeita (CSTR) associados entre si, cujo número deve ser determinado.

5.4.1 Determinação do número de reatores contínuos de mistura perfeita (CSTR)

O tanque de recirculação mostrado na Figura 5 é tratado como um tanque de mistura perfeita de volume constante V_T . Por sua vez, o reator fotoquímico tubular é tratado como uma sequência de n reatores contínuos de mistura perfeita (CSTR), de mesmo volume constante ($V_1=V_2=\dots=V_{n-1}=V_n$), associados em série. O campo de radiação é admitido uniforme em todo o reator fotoquímico. Segundo FOGLER e GÜRMEN (2005), o número de tanques de mistura perfeita (CSTR) em série (n) que representam um reator pistonado não ideal pode ser determinado pela equação (11):

$$n = \frac{B_0}{2} + 1 \quad (11)$$

Nesse caso, B_0 (número de Bodenstein) é um número de Péclet (Pe) modificado (definido pelo comprimento característico do reator multiplicado pela velocidade e dividido pelo coeficiente de dispersão) (HAARLEMMER e BENSABATH, 2016):

$$B_0 = \frac{L v}{D^*} \quad (12)$$

Sendo:

L : Comprimento do reator: 0,103 m;

v : Velocidade de escoamento do líquido na direção axial:

$$\left(v = \frac{\text{Vazão (m}^3\text{s}^{-1})}{\text{Área de escoamento (m}^2)} = \frac{6,67 \times 10^{-6}}{0,00375} = 1,78 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1} \right);$$

D^* : Coeficiente de dispersão do BPA ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

O cálculo do número de Reynolds (Re) é fundamental para avaliar o regime de escoamento de um fluido no interior de um tubo, indicando se o escoamento é laminar ou turbulento. Para o fluido em regime laminar, $Re < 2100$ (FOX *et al.*, 2014).

Para o reator empregado neste trabalho, o número de Re pode ser calculado da seguinte forma (INCROPERA e DEWETT, 2003):

$$Re = \frac{Dh v \rho}{\mu} \quad (13)$$

$$Dh = D_i - D_o \quad (14)$$

Em que:

ρ : Massa específica do fluido (kg m^{-3});

v : Velocidade do fluido (m s^{-1});

Dh : Diâmetro hidráulico para tubo anular (m);

D_i : Diâmetro interno do tubo anular externo (m);

D_o : Diâmetro externo do tubo anular interno (m);

μ : Viscosidade do fluido (kg m s^{-1}).

Como se trata de uma solução aquosa muito diluída, as propriedades do fluido (viscosidade e massa específica) foram admitidas iguais às da água:

$$Re = \frac{1000 \text{ (kg m}^{-3}\text{)} \times 1,78 \times 10^{-3} \text{ (m s}^{-1}\text{)} \times 0,046 \text{ (m)}}{1 \times 10^{-3} \text{ (kg m s}^{-1}\text{)}}$$

$$Re = 81,02$$

Dessa forma, o número de Reynolds indica que o fluido no reator fotoquímico tubular escoar em regime laminar. Nesse caso, o coeficiente de dispersão (D^*) pode ser determinado através do coeficiente de difusão (D_{AB}) (HAARLEMMER e BENSABATH, 2016) *apud* (ARIS, 1999):

$$D^* = D_{AB} + \frac{(Dh v)^2}{192 D_{AB}} \quad (15)$$

Sendo:

D_{AB} : Coeficiente de difusão do BPA em água: $5,89 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (GSI Chemical Database, 2011);

A partir da equação (14), obteve-se o coeficiente de dispersão do BPA igual a $0,0581 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dessa forma, utilizando as equações (11), (12) e (13), o número de reatores contínuos de mistura perfeita em série resulta igual a três.

5.4.2 Modelagem da degradação de BPA via fotólise

Após a determinação do número de reatores de mistura perfeita em série, foram propostos os balanços de massa para o sistema representado esquematicamente pela Figura 11.

Figura 11– Representação esquemática do sistema usado para representar o equipamento experimental ilustrado na Figura 5.

Em que:

v : Vazão de recirculação ($L \min^{-1}$);

V_T : Volume do tanque de recirculação (L);

C_A : Concentração de BPA no tanque de recirculação ($mg L^{-1}$).

Balanço de massa no tanque de recirculação (V_T é constante; não ocorre reação):

Para $t = 0$, $C_A = C_{A0}$

$$V_T \frac{dC_A}{dt} = vC_{A,n} - vC_A \quad (16)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A,n} - C_A}{\tau_T}, \text{ com } \tau_T = \frac{V_T}{v} \quad (17)$$

Balanço de massa no reator 1 (V_1 constante e reação de fotólise de BPA):

Para $t = 0$, $C_A = C_{A0}$ (lâmpada desligada)

$$V_1 \frac{dC_{A,1}}{dt} = vC_A - vC_{A,1} + r_{A,1}V_1 \quad (18)$$

$$\frac{dC_{A,1}}{dt} = \frac{C_A - C_{A,1}}{\tau_1} + r_{A,1}, \text{ com } \tau_1 = \frac{V_1}{v} \quad (19)$$

Balanço de massa no reator $n > 1$ (V_n constante; com reação de fotólise de BPA):

Para $t = 0$, $C_A = C_{A0}$ (lâmpada desligada)

$$V_n \frac{dC_{A,n}}{dt} = vC_{A,n-1} - vC_{A,n} + r_{A,n}V_n \quad (20)$$

$$\frac{dC_{A,n}}{dt} = \frac{C_{A,n-1} - C_{A,n}}{\tau_n} + r_{A,n}, \text{ com } \tau_n = \frac{V_n}{v} \quad (21)$$

A reação de fotólise pode ser representada por $\text{BPA} \rightarrow \text{P}$, em que P é um pseudo-componente genérico que representa o conjunto de produtos formados pela fotodegradação. A taxa de reação da fotólise de BPA é dada pela equação (22) (PARSONS, 2005):

1) Equação geral da taxa de degradação do BPA via fotólise direta:

$$r_{BPA} = -\Phi_{BPA} \frac{N_0}{V} \left(\frac{\epsilon_{BPA} C_A l}{abs} \right) (1 - 10^{-(abs)}) \quad (22)$$

Em que:

r_{BPA} : taxa de reação de fotólise de BPA ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$);

Φ_{BPA} : rendimento quântico em 254 nm (mol BPA reagido por mol de fótons absorvidos pelo BPA);

N_0 : taxa de incidência de fótons (mol fótons s^{-1});

ε_{BPA} : coeficiente de absorção molar do BPA em 254 nm ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

abs : absorvância da mistura (adimensional);

C_A : concentração de BPA (mol L^{-1}).

2) Taxa de formação do pseudo-componente via fotólise direta:

$$r_P = -r_{BPA} \quad (23)$$

Em que:

r_P : taxa de formação do pseudo-componente formado pela fotólise direta do BPA ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$);

Para o cálculo da absorvância da mistura foi proposto um modelo empírico em função dos coeficientes de absorção molar do BPA e do pseudo-componente, conforme a Lei de Beer-Lambert:

$$abs_n = (\varepsilon_{BPA}C_A + \varepsilon_pC_p)l \quad (24)$$

Sendo:

abs : absorvância da mistura (adimensional);

ε_{BPA} : coeficiente de absorção molar do BPA em 254 nm ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

C_A : concentração de BPA (mol L^{-1});

ε_p : coeficiente de absorção molar do pseudo-componente em 254 nm ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

C_p : concentração do pseudo-componente (mol L^{-1}).

O sistema (Figura 11) foi modelado como considerando seis equações diferenciais e três algébricas (equação 16-24), resolvidas pelo método de Gear implementado na função ode15s do software MatLab®. Os parâmetros do modelo (Φ_{BPA} e ε_p) foram estimados a partir dos dados experimentais coletados no presente

trabalho. Para isso foi utilizado o estimador de mínimos quadrados minimizado pelo método de Nelder-Mead implementado pela rotina *fminssearch* do MatLab®. O valor de $\mathcal{E}_{BPA}$ utilizado no modelo foi de $911,9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, valor experimental determinado neste trabalho). De acordo com o método apresentado na seção 5.4.1, foi possível obter os coeficientes de difusão e de dispersão, bem como o número de reatores de mistura perfeita necessários, para aproximar o reator tubular. Isso permitiu configurar o modelo para simulação (HAARLEMMER e BENSABATH, 2016). Os resultados dos parâmetros estimados pelo modelo foram $\mathcal{E}_p = 2412,9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e rendimento quântico $\Phi_{BPA} = 0,0075 \text{ mol BPA/mol fótons}$; BAEZA e KNAPPE (2011) obtiveram $0,0046 \text{ mol BPA/mol fótons}$.

A Figura 12 apresenta a relação da absorvância medida durante os experimentos de fotólise do BPA e os valores de absorvância calculados a partir do modelo empírico (equação 24).

Figura 12 - Relação da absorvância medida com a absorvância estimada a partir do modelo empírico.

A Figura 13 apresenta os resultados das concentrações do BPA medidas e calculadas através do modelo proposto. Os experimentos de fotólise selecionados para a determinação dos parâmetros (Φ_{BPA} e $\mathcal{E}_p$) foram: 1, 2, 6 e 7. Com base nisso,

é possível observar que para os experimentos 1, 6 e 7 houve melhor aproximação entre os valores calculados pelo modelo e os resultados experimentais. Os valores calculados pelo modelo não aproximaram satisfatoriamente dos valores do experimento 2, uma vez que o valor de $[BPA]_0$ utilizado no experimento 2 foi maior do que os valores usados nos experimentos 1, 6 e 7 e, quanto maior a concentração inicial do substrato, maior é a concentração de produtos de degradação formados e maior a competição pelos fótons incidentes na solução, o que influencia a eficiência da degradação fotolítica do substrato-alvo, BPA.

Figura 13 - Resultados experimentais e calculados da concentração do BPA em função do tempo durante a fotólise em pH 5. Exp. 1 (□): $[BPA]_0 = 0,0789 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Exp. 2 (○): $[BPA]_0 = 0,161 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Exp. 6 (◇): $[BPA]_0 = 0,0400 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 1,4 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Exp. 7 (△): $[BPA]_0 = 0,126 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{P,0} = 1,4 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

5.5 Influência das espécies reativas de oxigênio na fotólise do BPA

Para avaliar os efeitos das espécies reativas de oxigênio durante a degradação fotolítica do BPA, foram realizados experimentos de fotólise em baixa concentração de oxigênio dissolvido, na presença de espécie supressora de oxigênio singlete e na presença de espécie supressora de radicais hidroxila. Para

redução da concentração de oxigênio dissolvido na solução aquosa de BPA ($\sim 0,29 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 remanescente na solução) foi feito o borbulhamento de nitrogênio.

Para avaliar a eventual participação de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) na fotólise do BPA foi feita a supressão dessas espécies empregando azida de sódio (NaN_3) (Ribeiro *et al.*, 2007). A escolha da concentração de NaN_3 é importante, já que esta substância também absorve radiação UV em 254 nm e pode competir com o BPA e interferir na fotólise do mesmo. O cálculo para a concentração de NaN_3 foi feito de modo que 90% da radiação incidente fossem absorvidos pelo BPA, conforme mostra a equação 10.

Como indica a Figura 15, a adição de NaN_3 resultou na diminuição do decaimento da [BPA], sugerindo assim que a transferência de energia de moléculas excitadas de BPA para moléculas de $^3\text{O}_2$ dissolvido no meio aquoso parece ser um mecanismo eficaz para gerar oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) de acordo com a reação dada pela equação (6). OLMO *et al.* (2000) obtiveram os espectros de excitação (absorção UV) e de emissão (fluorescência) do BPA (Figura 14). O fato desse composto fluorescer, como mostra o espectro de emissão, indica a formação do estado excitado singlete do BPA ($^1\text{BPA}^*$) após absorção de fótons, condição para formação do estado triplete ($^3\text{BPA}^*$) por meio do mecanismo de conversão entre sistemas (ISC, *intersystem crossing*); o estado excitado $^3\text{BPA}^*$ participa da transferência de energia com $^3\text{O}_2$, gerando oxigênio singlete.

Figura 14 – Espectros de excitação (absorção UV) e emissão (fluorescência) do BPA obtidos em éter dietílico (Fonte: OLMO *et al.*, 2000).

Já para avaliar a contribuição de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) para a fotólise do BPA foi utilizado o 2-propanol, que age como supressor desses radicais. A partir da Figura 15 é possível observar que também ocorreu a diminuição do decaimento da [BPA], o que sugere que o estado excitado $^3\text{BPA}^*$ pode transferir elétrons para o oxigênio dissolvido (reação dada pela equação 7), levando à formação de espécies reativas oxidantes, como radicais hidroxila e hidroperoxila (OPPENLÄNDER, 2003; SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

Por outro lado, OLMO *et al.* (2000) observam que o sinal da fluorescência do BPA em solvente orgânico é significativamente maior que o obtido em meio aquoso. Não obstante, existe o estado excitado singlete $^1\text{BPA}^*$, condição para a formação do estado $^3\text{BPA}^*$ e da ocorrência dos mecanismos de transferência de energia e de elétrons envolvendo oxigênio dissolvido. De qualquer forma, a existência do estado excitado triplete $^3\text{BPA}^*$ deve ser comprovada obtendo-se o espectro de fosforescência do BPA.

A redução de oxigênio dissolvido também influencia no desempenho da fotólise do BPA. O decaimento da concentração de BPA diminuiu ao reduzir a

concentração de oxigênio dissolvido no meio (Figura 15), o que indica que a redução da possibilidade de formação de espécies reativas de oxigênio, seja por meio de transferência de energia ou transferência de elétrons para moléculas de O_2 dissolvido, mostrando que estas espécies reativas (1O_2 , $HO\bullet$, $HO_2\bullet$) têm papel importante na fotodegradação do BPA.

Na presença de oxigênio dissolvido ocorreu um decaimento significativo da [BPA] (Figura 15), o que mostra que a eficiência da fotólise do BPA está relacionada à presença do mesmo em solução, isto é, coexistem os mecanismos de fotólise direta e indireta.

Figura 15 – Resultados da fotólise de BPA em baixa concentração de oxigênio dissolvido (◆), na presença de supressor de oxigênio singlete (■), na presença de supressor de radicais hidroxila (✕) e na presença de oxigênio dissolvido ($\sim 9 \text{ mg L}^{-1}$) (▲); $[BPA]_0 = 17,6 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_0 = 5$ e $E_{p,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em todos os experimentos.

5.6 Mecanismo de degradação do BPA via fotólise

A baixa remoção observada de carbono orgânico total (valores mínimo e máximo de 1,5% e 12,5%, respectivamente) (Figura 10) nos experimentos durante a fotólise, pode ser explicada pela formação de produtos que não fotolisaram

eficientemente, por não absorverem eficientemente radiação UV no comprimento de onda de 254 nm e/ou por serem degradados fotoliticamente com baixo rendimento quântico nesse comprimento de onda. Por outro lado, espera-se que a concentração de oxigênio dissolvido seja reduzida durante a fotólise, o que limita a formação de espécies reativas ($^1\text{O}_2$, $\text{HO}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$).

KONDRAKOV *et al.* (2014) estudaram a fotodegradação do BPA via fotólise. Neste estudo foram encontrados dois produtos principais de degradação do BPA, conforme a Figura 16: catecol (estrutura 1) e 4-(2-hidroxi propano-2-il) catecol (estrutura 2). Segundo NEAMTU *et al.* (2006), verificou-se que a degradação via fotólise é capaz de diminuir a toxicidade e a atividade estrogênica da solução de BPA, pois a atividade estrogênica do catecol é cerca de três vezes menor que a do BPA. Os autores também concluíram que o composto 4-(2-hidroxi propano-2-il) catecol apresenta atividade estrogênica menor comparada à do BPA.

Figura 16 – Mecanismo de degradação do BPA via fotólise. Adaptado de Kondrakov *et al.* (2014).

5.7 Análise estatística dos resultados do projeto experimental Doehlert

No estudo da degradação de BPA por meio da fotólise direta, foram consideradas as variáveis-resposta (variáveis dependentes): constante cinética de degradação de BPA de pseudo primeira-ordem (Y_1 , min^{-1}) e a porcentagem de degradação de BPA ao final de 120 minutos (Y_2 , %). Os valores codificados da concentração inicial de BPA (X_1 , variável independente) foram recalculados considerando os valores medidos reais e não nominais dessa variável. A análise estatística dos resultados para diferentes respostas (Tabela 7) permitiu avaliar os efeitos das variáveis envolvidas na degradação do BPA.

Tabela 7 – Matriz Doehlert com valores codificados de X_1 e X_2 das variáveis independentes e valores das respostas das variáveis dependentes consideradas para análise estatística.

Variáveis independentes ^(a)					Respostas ^(b)	
Nº exp	X_1	U_1	X_2	U_2	Y_1 (min^{-1})	Y_2 (%)
1	-0,5	(18,2)	0,866	(3,6)	0,00660	55
2	0,5	(37,0)	0,866	(3,6)	0,00426	41
3	1	(48,4)	0	(1,4)	0,00248	28
4	0,5	(37,3)	-0,866	(0,87)	0,00100	14
5	-0,5	(18,7)	-0,866	(0,87)	0,00243	23
6	-1	(9,1)	0	(1,4)	0,00356	34
7	0	(28,4)	0	(1,4)	0,00210	23

^{a)} Variáveis codificadas X_1 (concentração inicial de BPA) e X_2 (taxa específica de emissão de fótons), conforme planejamento experimental Doehlert (Figura 6). Os valores reais das variáveis U_1 (concentração inicial de BPA, mg L^{-1}) e U_2 (taxa específica de emissão de fótons ($\times 10^{18}$ fótons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$)) correspondentes estão apresentados entre parênteses. ^(b) Y_1 : constante cinética de degradação do BPA de pseudo primeira-ordem (min^{-1}); Y_2 : porcentagem de degradação de BPA ao final de 120 min (%).

A equação (25) apresenta o modelo de superfície de resposta em que a_0 , a_i , a_{ij} e a_{ij} correspondem aos parâmetros estimados pelo método de mínimos quadrados, X_i corresponde aos valores codificados das variáveis independentes e Y_i corresponde aos valores das variáveis dependentes (respostas) estudadas. A análise foi realizada utilizando o *software* Statgraphics Plus v. 3.0.

$$Y_i = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{12} X_1 X_2 \quad (25)$$

5.7.1 Variável dependente: constante específica de degradação do BPA (Y_1 , min^{-1})

A análise de variância (ANOVA) para a constante cinética de degradação do BPA (Y_1 , min^{-1}) está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) para a constante cinética de degradação do BPA (min^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7511$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA; X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons.

Variáveis e Interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
A: X_1	$6,1077 \times 10^{-7}$	1	$6,1077 \times 10^{-7}$	37,23	0,1034
B: X_2	$1,1150 \times 10^{-5}$	1	$1,1150 \times 10^{-5}$	679,63	0,0244
AA	$5,3073 \times 10^{-7}$	1	$5,3073 \times 10^{-7}$	32,35	0,1108
AB	$2,2557 \times 10^{-7}$	1	$2,2557 \times 10^{-7}$	13,75	0,1677
BB	$2,5005 \times 10^{-7}$	1	$2,5005 \times 10^{-7}$	15,24	0,1596
Erro total	$1,6406 \times 10^{-8}$	1	$1,6406 \times 10^{-8}$		
Total corrigido	$1,9974 \times 10^{-5}$	6			
R^2	0,9992				

Para a resposta Y_1 , o coeficiente de determinação $R^2=0,9992$ indica que o modelo ajustado, equação (26), explica adequadamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental.

$$Y_1 = 1,8708 \times 10^{-3} - 4,5768 \times 10^{-5} X_1 + 6,5453 \times 10^{-4} X_2 + 8,5807 \times 10^{-7} X_1^2 - 3,8223 \times 10^{-6} X_1 X_2 + 7,9984 \times 10^{-5} X_2^2 \quad (26)$$

A análise de variância (ANOVA) para a resposta Y_1 (min^{-1}) apresentada na Tabela 9 separa a variabilidade da resposta, conforme as contribuições de cada efeito e permite identificar o efeito positivo da variável X_2 ($F=679,63$; $p= 0,0244$)

sobre a resposta Y_1 , com p menor que 0,05. Isso indica que esse efeito é significativamente diferente de zero no nível de confiança de 95%.

O diagrama de Pareto mostrado na Figura 17 ilustra os efeitos das variáveis quanto à resposta Y_1 .

Figura 17 – Diagrama de Pareto para a constante específica de degradação do BPA (Y_1 , min^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7511$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA; X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons.

A Figura 18 (a) compara os valores experimentais e os valores calculados pela equação 29 para a constante cinética de degradação do BPA (Y_1 , min^{-1}). Já a Figura 18 (b) mostra a diferença entre os valores experimentais e calculados da variável dependente Y_1 (resíduos) em função dos valores experimentais. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

Figura 18 – (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a constante específica de degradação do BPA (Y_1 , min^{-1}) segundo o modelo dado pela equação (25). (b) Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta.

A Figura 19 (a) apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela equação (25). A Figura 19 (b) apresenta as curvas de contorno para a superfície da Figura 19 (a). Uma região de mínimo é observada para a resposta. Os resultados mostram que para uma mesma taxa específica de emissão de fótons (X_2) com o aumento da $[\text{BPA}]_0$ (X_1) ocorre diminuição da constante cinética de degradação do BPA (Y_1 , min^{-1}). Da mesma forma é possível observar que, para um mesmo valor de X_1 , o valor da resposta Y_1 aumenta com o aumento de X_2 .

Figura 19 – (a) Superfície de resposta descrita pela equação (25), que relaciona a constante específica de degradação do BPA (Y_1 , min^{-1}) com a concentração inicial de BPA (variável codificada X_1) e com a taxa específica de emissão de fótons (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno correspondentes.

5.7.2 Variável dependente: porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 minutos (Y_2 , %)

A análise de variância (ANOVA) para a resposta Y_2 (degradação percentual de BPA ao final de 120 minutos, (Y_2 , %)) está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para a porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min (Y_2 , %). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7062$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA (mg L^{-1}); X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons ($\text{fótons L}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Variáveis e interações	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
A: X_1	13,248	1	13,248	2,88	0,3389
B: X_2	723,80	1	723,80	157,39	0,0506
AA	34,786	1	34,786	7,59	0,2220
AB	7,0146	1	7,0146	1,53	0,4333
BB	6,1324	1	6,1324	1,33	0,4544
Erro total	4,5988	1	4,5988		
Total corrigido	1110,86	6			
R^2	0,9959				

Para a resposta Y_2 , o coeficiente de determinação R^2 indica que 99,59% da variabilidade da resposta podem ser explicados pelo modelo ajustado (equação 27).

$$Y_2 = 20,0 - 0,3243X_1 + 5,757X_2 + 6,947 \times 10^{-3}X_1^2 - 2,131 \times 10^{-2}X_1X_2 + 0,3961X_2^2 \quad (27)$$

Por meio da análise de variância (ANOVA) é possível observar o efeito positivo da variável X_2 ($F=157,39$; $p=0,0506$), com p muito próximo de 0,05. O que indica que esse efeito é significativamente diferente de zero no nível de confiança de 95%.

O diagrama de Pareto mostrado na Figura 20 ilustra os efeitos das variáveis de degradação BPA.

Figura 20– Diagrama de Pareto para a porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min (Y_2 , %). Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7074$). X_1 : variável codificada correspondente à concentração inicial de BPA (mg L^{-1}); X_2 : variável codificada correspondente à taxa específica de emissão de fótons ($\text{fótons L}^{-1} \text{s}^{-1}$).

A Figura 21 (a) compara os valores experimentais da resposta Y_2 com os valores calculados pela equação (27). Já a Figura 18 (b) mostra os valores dos resíduos entre os valores experimentais e calculados dessa resposta, em função dos valores experimentais. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

Figura 21– (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min (Y_2 , %) segundo o modelo da equação 26. (b) Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta.

A Figura 22 (a) apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela equação 27. A Figura 22 (b) apresenta as curvas de contorno correspondentes. A superfície sugere uma região de mínimo para a resposta. Observa-se que para os valores mínimos da taxa de emissão de fótons (X_2) o aumento da $[BPA]_0$ exerce efeito pouco importante sobre a resposta de Y_2 . Quando a concentração inicial de BPA é fixada em seu valor mínimo (X_1), o aumento da taxa

de emissão de fótons resulta em aumento mais acentuado sobre a resposta Y_2 , quando comparado ao efeito observado para variável X_1 fixada em seu valor máximo e a taxa específica de emissão de fótons (X_2) aumentando.

Figura 22 – (a) Superfície de resposta descrita pela equação 26, que relaciona a porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 min (Y_2 , %) com a concentração inicial de BPA (X_1 , mg L⁻¹) e com a taxa específica de emissão de fótons (X_2 , fótons L⁻¹ s⁻¹). (b) Curvas de contorno para a superfície.

6. CONCLUSÕES

A partir da fotólise direta do BPA realizada sob radiação UV a 254 nm em solução aquosa, utilizando um reator fotoquímico, foi possível estudar a influência

das concentração inicial de BPA e dos efeitos das diferentes taxas específica de emissão de fótons na degradação do BPA, até então não discutidos na literatura.

A degradação do BPA por fotólise aponta que quanto menor a concentração inicial do BPA, maior a constante específica de degradação do BPA, maior porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 minutos e menor tempo de meia-vida. Isto porque, quanto maior a concentração inicial do poluente, maior será a quantidade de produtos de degradação formados, maior a competição por fótons incidentes e, logo, menor a degradação do BPA.

Experimentos adicionais realizados na presença de supressor de oxigênio singlete, usando um sequestrador de radicais e variando a quantidade de oxigênio dissolvido no meio reacional, indicaram qualitativamente as espécies reativas de oxigênio (ROS) como atores importantes durante a degradação fotolítica da ATZ sob radiação a 254 nm.

A porcentagem de degradação do BPA ao final de 120 minutos ficou entre 14 a 55%. A formação de produtos que não fotolisaram eficientemente e a redução da concentração de oxigênio dissolvido durante a fotólise limitando a formação de espécies reativas ($^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$), interferiu negativamente na remoção do carbono orgânico total que foi entre 1,5% e 12,5% (valor mínimo e máximo, respectivamente).

O rendimento quântico foi determinado através de um sistema de tratamento formado por um reator tubular e um tanque de mistura com recirculação entre eles, foi proposto um modelo matemático para degradação do BPA em função do tempo. O reator tubular foi tratado como uma série de reatores contínuos de mistura perfeita (CSTR) associados entre si, cujo número calculado foi igual a 3. O rendimento quântico obtido foi de 0,0075 mol BPA/mol fótons e o encontrado na literatura foi de 0,0046 mol BPA/mol fótons (BAEZA e KNAPPE, 2011).

A análise estatística indicou resultados satisfatórios para as duas variáveis dependentes analisadas. Na constante específica de degradação do BPA e na porcentagem de degradação de BPA ao final de 120 minutos, observou-se o efeito positivo da taxa específica de emissão de fótons, o que mostra que para valores

máximos da taxa específica de emissão de fótons a constante específica de degradação de BPA é maior quando comparada à observada para valores mínimos.

Os resultados obtidos foram fundamentais para compreender o comportamento do BPA durante a fotólise direta, pois dessa forma será possível otimizar os experimentos de modo a aumentar a remoção do BPA, assim como o carbono orgânico total.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, R.; SUMAN, A. Production of Bisphenol A. 2012.

Aris R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. **Process Systems Engineering**, v. 235, p. 67-77, 1999.

BAEZA, C.; KNAPPE, D. R. U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 45, p. 4531-4543, 2011.

BERALDO, D. A. S. Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de bisfenol A e nonilfenol. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BRAUN, A .M.; MAURETTE, M T.; OLIVEROS, E. Photochemical Technology. Chischester, John Wile, 1991.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M.; Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista eletrônica de Engenharia Civil - REEC**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

CAMPAÑA, A. M. G.; RODRÍGUEZ, L. C.; GONZÁLEZ, A. L.; BARRERO, F. A.; CEBA, M. R. Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs. **Analytica Chimica Acta**, v. 348, p. 237-246, 1997.

CHEN, P.; LINDEN, K. G.; HINTON, D. E.; KASHIWADA, S.; ROSENFELDT, ERIK J.; KULLMAN, S. W. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. **Chemosphere**, v. 65, p. 1094-1102, 2006.

COSTA, R. A.; VIEIRA G. H. F; SILVA G. C.; VIEIRA R. H. S. F.; SAMPAIO S. S. Susceptibilidade “in vitro” a antimicrobianos de estirpes de *Vibrio* spp. isoladas de camarões (*Litopenaeus vannamei*) e de água de criação destes animais

provenientes de uma fazenda de camarões no Ceará. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v.45, p. 458-462, 2008.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J.; GUIDICE, L. C; HAUSER, R.; PRINS, G. S. P.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C. Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement. **Endocrine Reviews**, v. 30, p. 293-342, 2009.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, Rede CYTED, La Plata, cap. 1, 2001.

EWENCE A.; BERSCIA S.; JOHNSON I.; RUMSBY P.C. An approach to the identification and regulation of endocrine disrupting pesticides. **Food and Chemical Toxicology**, v. 78, p. 214-220, 2015.

FELIS, E.; LEDAKOWICZ, S.; MILLER, J. S. Degradation of bisphenol A using UV and UV/H₂O processes. **Water Environment Research**, v. 83, p. 2154-2158, 2001.

FERNANDEZ, M. P.; IKONOMOU, M. L. G.; BUCHANAN, I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. **Science of the Total Environment**, v. 373, p. 250-269, 2007.

FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 4th ed. Prentice Hall International; 2005.

FONTENELE, E. G. P.; MARTINS, M. R. A.; QUIDUTE, A. R. P.; JÚNIOR, R. M. M. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos, **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 54, n. 1, p. 6-16, 2010.

FOX, R. W., MCDONALD, A. T., PRITCHARD, P. J. Introduction to Fluid Mechanics, Six Edition, John Wiley & Sons Inc, 2014.

FUKAZAWA, H.; HOSHINO, K.; SHIOZAWA, T.; MATSUSHITA, H.; TERAOKA, Y. Identification and quantification of chlorinated bisphenol A in wastewater from wastepaper recycling plants. **Chemosphere**, v. 44, p. 973-979, 2001.

GANG, S.; GANG, Y.U.; ZHENXIAO, C.; ZULIN, Z. Development of an analytical method to determine phenolic endocrine disrupting chemicals in sewage and sludge by GC/MS. **Chinese Science Bull**, v. 50, p. 2681-2687, 2005.

GATTI, J. A presença de bisfenol A proveniente de vernizes em alimentos e sua implicação na saúde, informativo CETEA/ITAL. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 21, n. 3, 2009.

GOMEZ, M.; GARRALON G.; PLAZA, F.; VILCHEZ, R.; HONTORIA, E.; GOMEZ MA. Rejection of endocrine disrupting compounds (bisphenol A, bisphenol F and

triethyleneglycoldimethacrylate) by membrane technologies. **Desalination**, 212, 79-91, 2007.

GONG, J.; RAN, Y.; YANG, Y.; CHEN, D.Y.; MA, X.X. Contamination of estrogenic compounds in the surface water of Guangzhou reach of the Pearl River. **Environment Chemical**, 27, 242-4, 2008.

GROSHART, C. P.; OKKERMAN, P. C.; PIJNENBURG, A. M. C. M. **Chemical study on bisphenol A**. Rikz Report, v. 27, 2001.

GSI Chemical Database. Environmental. Disponível em < <http://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/67-CAS-80057.html> > Acesso em: 11 de julho.

HAARLEMMER, G.; BENSABATH, T. Comprehensive Fischer–Tropsch reactor model with non-ideal plugflow and detailed reaction kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 84, p.281-289, 2016.

HUANG, Y. Q.; WONG, C. K. C.; ZHENG, J. S.; BOUWMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M. H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environment International**, v. 42, p. 91-99, 2012.

HUSAIN, Q.; QAYYUM, S. Biological and enzymatic treatment of bisphenol A and other endocrine disrupting compounds: a review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 33, n. 3, p. 260-292, 2013.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. B126, p. 54-62, 2005.

JACKSON, J.; SUTTON, R. Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. **Science of the Total Environment**, v. 405, p. 153-160, 2008.

JIAO, B.; CHENG, C. H. K. Disrupting actions of bisphenol A and malachite green on growth hormone receptor gene expression and signal transduction in seabream. **Fish Physiology and Biochemistry**, v. 36, p. 251-261, 2010.

KANG, M.; LEE, S-Y.; CHUNG, C-H.; CHO, S. M.; HAN, G. Y.; KIM, B-W., YOON, K. J. Characterization of a TiO₂ photocatalyst synthesized by the solvothermal method and its catalytic performance for CHCl₃ decomposition. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 114, n. 2-3, p. 185-191, 2001.

KODRAKOV, A. O.; IGNATEV, A. N.; FRIMMEL, F. H.; BRÄSE, S.; HORN, H.; REVELSKY, A. I. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 106-114, 2014.

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

KUCH, H.M.; BALLSCHMITER, K. Determination of endocrine disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC- (NCI)-MS in the picogram per liter range. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 3201-3206, 2001.

LEE, H. B.; PEART, T. E. Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 35, n. 2, p. 283-289, 2000.

LEE, J-M.; KIM, M-S.; KIM, B-W. Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. **Water Research**, v. 38, p. 3605-3613, 2004.

LI, D.; PARK, J. Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination. **Analytica Chemical**, v. 73, n. 13, p. 3089-3095, 2001.

LI, Q.; LAM, M. H.W.; WU, R. S.S.; JIANG, B. Rapid magnetic-mediated solid-phase extraction and pre-concentration of selected endocrine disrupting chemicals in natural waters by poly(divinylbenzene-co-methacrylic acid) coated Fe₃O₄ core-shell magnetite microspheres for their liquid chromatography–tandem mass spectrometry determination. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 1216-1226, 2010.

MEZCUA, M; FERRER, I.; HERNANDO, M. D.; ALBA, A. R. F. Photolysis and photocatalysis of bisphenol A: identification of degradation products by liquid chromatography with electrospray ionization/time-of-flight/mass spectrometry (LC/ESI/TOF/MS). **Food Additives and Contaminants**, v. 23, p. 1242-1251, 2006.

NEAMTU, M.; FRIMMEL, F. H. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254-nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. **Water Research**, v. 40, p. 3745 -3750, 2006.

OHKO, Y.; ANDO, I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; YAMAMURA, T.; NAKASHIMA, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIA, A. Degradation of Bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. **Environmental Science**, v. 35, p. 2365 -2368, 2001

WU, H.; LI, G.; LIU, S.; HU, NA; GENG, D.; CHEN, G.; SUN, Z.; ZHAO, X.; XIA, L.; YOU, J. Monitoring the contents of six steroidal and phenolic endocrine disrupting

chemicals in chicken, fish and aquaculture pond water samples using pre-column derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction with the aid of experimental design methodology. **Food chemistry**, v. 192, p. 98-106, 2016.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Wiley-VCH, 2003.

PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, London, 2005.

PEIXOTO, A. L. C. Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H_2O_2 /UV em reator fotoquímico anular coaxial. 2013. p.147. Tese (doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

PLAHUTA, M.; TISLER, T.; TOMAN, M. J.; PINTAR, A. Efficiency of advanced oxidation processes in lowering bisphenol A toxicity and oestrogenic activity in aqueous samples. **Water BPA Removal Efficiency of AOPs**, v. 65, p. 77-87, 2014.

RAMOS, A. A.; EIBES, G.; FEIJOO, G.; LEMA, J. M.; MOREIRA, M. T. Potentiality of a ceramic membrane reactor for the laccase-catalyzed removal of bisphenol A from secondary effluents. **Environmental Biotechnology**, v. 99, p. 9299-9308, 2015.

RIBEIRO, C.; TIRITAN, M. E.; ROCHA, E.; ROCHA, M. J. Seasonal and spatial distribution of several EDCs in the Douro river estuary, Portugal. Arch. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, p. 1-11, 2009.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. **Environmental Science Technology**, v.38, n. 20, p. 5476-5483, 2004.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; DIONYSIOU, D. D.; KUMAR, V. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 193-204, 2015.

SILVA, J. C. C.; TEODORO, J. A. R.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, J. F.; AUGUSTI, R. Photodegradation of bisphenolA in aqueous medium: monitoring and identification of by-products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. **Rapid Communications Mass Spectrom**, v. 28, p. 987-994, 2014.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM W. F. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. Caderno Temático, UNICAMP-SP, v. 206, p. 57-67, 2007.

STAPLES, CHARLES A.; DORN, PHILIP B.; KLECKA, GARY M.; O' BLOOK, SONDRA T.; HARRIS, LYNNE R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 36, n. 10, p. 2146-2173, 1998.

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

TSAI, WEN-TIEN. Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A: a review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, v. 24, p. 225-255, 2007.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; MADZIVIRE, G.; PETRIK, L. F. Review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. **Water Air Soil Pollut**, p. 225-2102, 2014.

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

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

XIE, J.; MENG, W.; WU, D.; ZHANG, Z.; KONG, H. Removal of organic pollutants by surfactante modified zeolite. Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231, p. 57-63, 2012.