

REMOÇÃO DE BISFENOL-A POR PLANTA PILOTO DE ADSORÇÃO

N. K. HARO¹, O. ZANELLA¹ e L. A. FÉRIS¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: nkharo@enq.ufrgs.br

RESUMO – O bisfenol-A (BPA), um monômero usado na fabricação de resinas epóxi e de plásticos de policarbonato, é considerado um potente desregulador endócrino que provoca diversas doenças. Este composto pode ser encontrado na água de abastecimento humano, em decorrência do uso cotidiano de produtos que o apresentam em sua composição. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de BPA de soluções aquosas através da técnica de adsorção em processo contínuo utilizando carvão ativado granular (CAG) como sólido sorvente. Foram realizados experimentos em planta piloto, buscando avaliar o efeito da massa de adsorvente (5g e 10g), da vazão de alimentação (15 mL.min⁻¹ e 20 mL.min⁻¹) e da concentração inicial (50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹) na remoção do poluente. A melhor curva de ruptura foi obtida nas seguintes condições: vazão de alimentação de 20 mL.min⁻¹, concentração inicial de BPA de 100 mg.L⁻¹ e 10g de sólido sorvente. Nessas condições, a massa de BPA tratada foi de 0,54 g.

1. INTRODUÇÃO

Desreguladores endócrinos (EDs) são produtos químicos conhecidos por interferir no sistema endócrino e produzir efeitos adversos em seres humanos e nos animais. Os desreguladores endócrinos são um grupo de substâncias naturais ou sintéticas, que podem interferir no funcionamento normal do sistema endócrino, em animais e em humanos e são encontrados em muitos produtos de uso diário, incluindo algumas garrafas de plásticos, latas de alimentos, detergentes, retardadores de chama, alimentos, brinquedos, cosméticos e pesticidas (Rivas *et al.*, 2008).

Um potente desregulador endócrino conhecido é o bisfenol-A que, por ser muito utilizado, tem recebido grande atenção (Dekant e Völkel, 2008). Devido à sua propriedade de conferir maior resistência, estabilidade e flexibilidade aos materiais este é aplicado, principalmente, como monômero na produção de plásticos policarbonatos. Desta forma o BPA está presente em uma ampla gama de produtos como adesivos, CDs, aditivos de papéis térmicos, revestimentos em veículos, plásticos de embalagens de alimentos, bebidas, mamadeiras, tampas de latas, garrafas, no revestimento interno de latas de armazenamento de diversos alimentos enlatados e em tubulações de abastecimento de água (Rivas *et al.*, 2008).

Pelo fato do bisfenol-A ser bastante empregado nos processos industriais e também por

participar das formulações de produtos de uso doméstico, suas principais fontes ao meio ambiente são os efluentes industriais, os esgotos domésticos, bem como os lodos provenientes das estações de tratamento de esgoto (Ghiselli e Jardim, 2007) e lixiviados de aterros sanitários (Yamamoto *et al.*, 2001).

O tratamento de BPA em soluções aquosas tem sido investigado usando uma série de técnicas, entre as quais destacam-se a coagulação combinada com adsorção (Joseph *et al.*, 2013), a osmose inversa (Bolong *et al.*, 2009), a oxidação eletroquímica (Kuramitz *et al.*, 2001), os processos Fenton e sono-Fenton (Ioan *et al.*, 2005), ozonização (Lee *et al.*, 2003) e a fotólise (Chen *et al.*, 2006). Entre as técnicas existentes, a adsorção tornou-se uma operação de uso crescente pela indústria por ser considerada um processo adequado para separação e purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo para situações onde efluentes apresentam substâncias poluentes. Do ponto de vista ambiental, as técnicas de adsorção possuem grande aceitação devido à capacidade dos sólidos sorventes em remover efetivamente poluentes presentes em correntes gasosas ou líquidas.

Entre os vários adsorventes utilizados o carvão ativado comercial destaca-se devido à sua alta capacidade para remover uma grande variedade de contaminantes orgânicos dissolvidos e inorgânicos (Bautista-Toledo *et al.*, 2005; Corwin e Summers, 2011). Ainda, a grande área de superfície, a estrutura dos poros e estabilidade térmica melhora a capacidade do carvão ativado em remover contaminantes de vários meios aquosos (Chingombe *et al.*, 2005).

Dados obtidos a partir de estudos de equilíbrio em batelada são úteis para adquirir informações que relacionem a natureza do adsorvente com o adsorbato. Entretanto, eles não geram dados em escala industrial com exatidão. Por esta razão, há uma necessidade de realizar estudos em coluna, como sistemas em leito fixo, para estimar previamente o potencial de um sistema em escala industrial (Wong, 2003), produzindo assim, dados experimentais válidos para aplicação em sistemas de adsorção em escala industrial.

Os processos de adsorção em leito fixo são usados industrialmente com diferentes objetivos dos experimentos em bancada. Entre estes se destacam: a purificação de efluentes, a recuperação de solutos e a separação de componentes em uma mistura. A escolha da utilização do leito fixo em uma escala industrial tem suas vantagens, pois é simples de se operar, ocupa um pequeno espaço para sua instalação, baixo custo de construção, não polui o meio ambiente, um grande volume de poluente pode ser tratado de forma contínua através de uma quantidade definida de adsorvente na coluna e a fácil ampliação da escala laboratorial para escala industrial (Aksu e Gönen, 2005).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo determinar as condições mais adequadas para o processo de adsorção em leito fixo de BPA via planta piloto de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Especificações do adsorvente e do adsorbato

Foi utilizado como sólido adsorvente o carvão ativo comercial com granulometria entre 1,4 e 2 mm (Synth) e como adsorbato o bisfenol-A (Aldrich $\geq 99\%$).

2.2 Solução Sintética de bisfenol-A

Foi preparada solução estoque de bisfenol-A ($\geq 99\%$ da marca Aldrich) de 10 g.L^{-1} em álcool metílico P.A. (Nuclear) devido a sua baixa solubilidade em água (Choi *et al.*, 2005). Esta solução estoque foi dissolvida em água destilada e deionizada na concentração de 500 mg.L^{-1} e, a partir desta, foram obtidas as demais soluções utilizadas nos experimentos, realizando as diluições necessárias.

2.3 Ensaio de Sorção

A planta piloto utilizada nos experimentos é composta por uma coluna de leito empacotado de vidro com um diâmetro interno de 20 mm. Diferentes alturas de leito (28 mm e 60mm) foram utilizadas ajustando-se um pistão móvel. O bombeamento da solução através da planta foi realizado através de uma bomba peristáltica.

Para realização dos ensaios na planta piloto foram considerados os dados obtidos nos experimentos em bancada realizados em trabalhos anteriores (Haro, 2013). A adsorção em leito fixo é descrita por meio das curvas de rupturas. As curvas foram avaliadas segundo a influência de três variáveis: efeito da massa de adsorvente utilizada (5g e 10g), vazão de alimentação (15 mL.min^{-1} e 20 mL.min^{-1}) e concentração inicial de BPA (50 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1}).

A concentração de BPA foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta (espectrofotômetro Pró-Análise modelo UV-1600) no comprimento de onda de 225 nm (Ioan *et al.*, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da massa de adsorvente

A Figura 1 e a Tabela 1 apresentam o efeito da massa de adsorvente em relação à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial (C/C_0), mantendo-se constante a vazão de alimentação e a concentração inicial de BPA. Os dados mostram a curva de ruptura que aponta o desempenho das colunas de leito fixo.

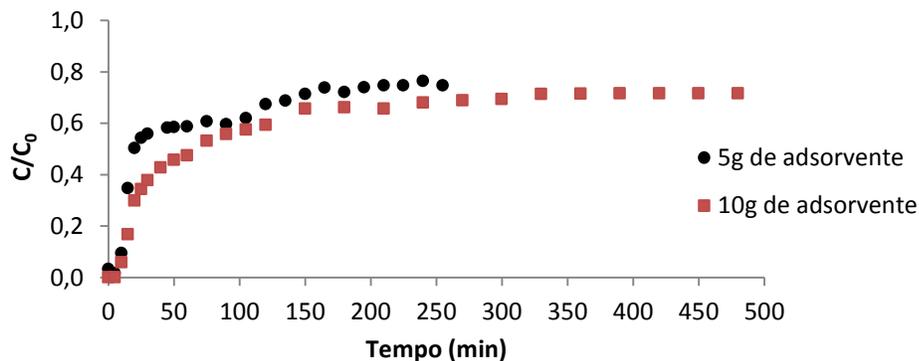


Figura 1 - Efeito da massa de adsorvente na curva de ruptura. Condições: 50 mg.L⁻¹ de solução inicial de BPA; vazão de 20 mL.min⁻¹.

Tabela 1 - Dados obtidos através da curva de ruptura

| C ₀ (mg.L ⁻¹) | Massa de adsorvente (g) | Q (mL.min ⁻¹) | t _R (min) | t _S (min) | V _{ET} (L) | m (g) |
|---|----------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 50 | 5 | 20 | 5 | 210 | 4,2 | 0,20 |
| | 10 | | 10 | 330 | 6,6 | 0,33 |

C₀: concentração inicial; Q: vazão de alimentação; t_R: tempo de ruptura (quando C = 5% de C₀); t_S: tempo de saturação do leito; V_{ET}: volume de efluente tratado; m: massa de BPA que passou pela coluna até a saturação.

Segundo McCABE *et al.* (1993) o tempo de saturação t_S ocorre quando a concentração C corresponde a 95% da concentração inicial (ou seja C/C₀ = 0,95), sendo que neste tempo o leito está saturado. Porém, neste estudo, devido à grande capacidade de adsorção do adsorvente, as curvas de rupturas foram obtidas até que a concentração de adsorbato na saída da coluna entrasse em equilíbrio. Para obtenção do tempo de saturação total, ou seja, quando C/C₀ = 0,95, seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção o que inviabilizaria o experimento.

É possível verificar na Figura 1 que com o menor valor de massa aplicado (menor altura de leito) houve menor tempo para saturação do adsorvente. Isto se deve ao fato de que, com menor quantidade de massa há menos partículas adsorventes na coluna; com isso a coluna satura antes, comparativamente a uma maior quantidade de massa, por exemplo, m = 10 g. Portanto, o maior valor de massa de adsorvente utilizada (maior altura de leito) apresentou maior tempo de ruptura. De acordo com a Tabela 1 o tempo de ruptura foi de 5 e 10 min para uma quantidade de massa de adsorvente de 5 e 10 g, respectivamente. O tempo de saturação para uma altura de leito maior (maior massa de adsorvente) foi de 330 min, tempo esse bem maior que o obtido para uma menor altura do leito (210 min). Como esperado, o aumento da massa de adsorvente resultou em um maior volume de BPA tratado. É possível verificar também que a massa que passou pela coluna até a saturação foi

superior para uma quantidade maior de adsorvente indicando que uma maior quantidade de BPA foi adsorvida.

Assim, foi escolhido para os demais ensaios utilizar a massa de 10g de adsorvente para a remoção de BPA em coluna de leito fixo, visto que, para essa quantidade de carvão, foi verificada uma maior remoção de BPA.

3.2. Efeito da vazão de alimentação

A influência da vazão de alimentação sobre a adsorção de BPA em carvão ativado foi investigada utilizando-se as vazões de 15 e 20 mL.min⁻¹. A curva de ruptura experimental é apresentada na Figura 2 e os parâmetros obtidos estão descritos na

Tabela 2.

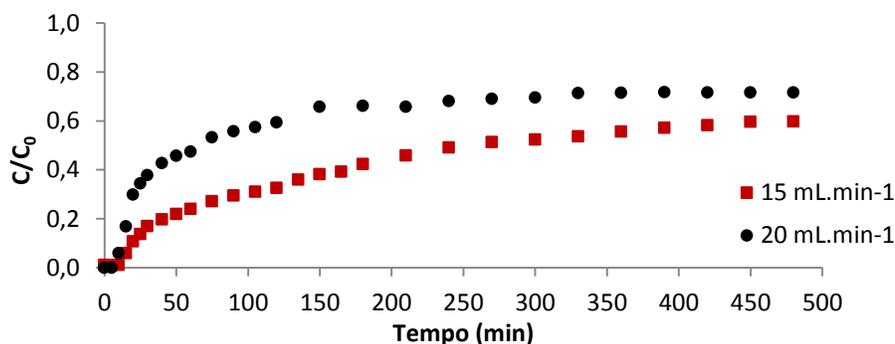


Figura 2 - Efeito da vazão de alimentação na curva de ruptura. Condições: 50 mg.L⁻¹ de solução inicial de BPA; 10 g de adsorvente.

Tabela 2 - Dados obtidos através da curva de ruptura.

| C ₀ (mg.L ⁻¹) | Massa de adsorvente (g) | Q (mL.min ⁻¹) | t _R (min) | t _S (min) | V _{ET} (L) | m (g) |
|---|-------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 50 | 10 | 15 | 15 | 450 | 6,75 | 0,30 |
| | | 20 | 10 | 330 | 6,6 | 0,33 |

C₀: concentração inicial; Q: vazão de alimentação; t_R: tempo de ruptura (quando C = 5% de C₀);

t_S: tempo de saturação do leito; V_{ET}: volume de efluente tratado; m: massa de BPA que passou pela coluna até a saturação.

É possível verificar pela Figura 2 e pela

Tabela 2 que, quanto maior a vazão de alimentação mais estreita é a zona de transferência de massa tornando a curva de ruptura mais acentuada. Logo, quanto maior a vazão menor é o tempo de ruptura (15 e 10 min para vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente) e o tempo saturação da coluna (450 e 330 min para vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente). Isto ocorre porque a coluna receberá uma carga maior de BPA quando a vazão for aumentada, fazendo com que os sítios ativos do carvão ativado sejam ocupados em um tempo menor.

De acordo com os dados apresentados na

Tabela 2, considerando o tempo de saturação, foram encontrados os valores de volume tratado de 6,75 e 6,6 L para a vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente. Foi possível verificar também, que a massa de BPA que passou na coluna foi semelhante quando aplicadas ambas as vazões (0,3 e 0,33 g para a vazão de 15 e 20 mL.min⁻¹ respectivamente). Entretanto, para a vazão de 20 mL.min⁻¹ a saturação foi encontrada duas horas antes indicando uma melhor eficiência do processo uma vez que, para esta condição, uma maior massa de BPA foi removida em um tempo de operação menor.

3.3. Efeito da concentração inicial de BPA

A Tabela 3 apresenta a influência da concentração inicial de BPA, mantendo-se constante a vazão de alimentação e altura do leito. A curva de ruptura experimental é apresentada na Figura 3.

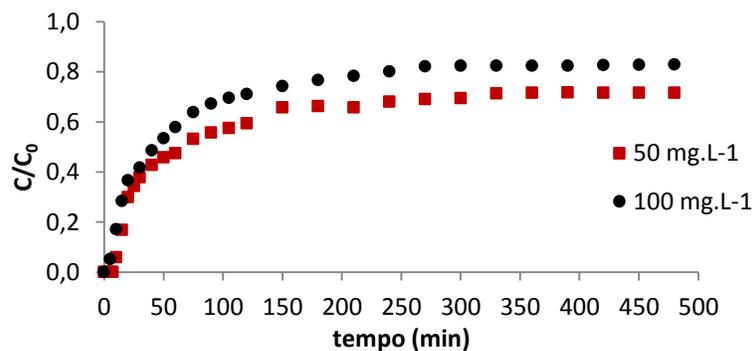


Figura 3 - Efeito da concentração inicial de BPA na curva de ruptura. Condições: Vazão de 20 mL.min⁻¹; 10 g de adsorvente.

Tabela 3 - Dados obtidos através da curva de ruptura

| C ₀ (mg.L ⁻¹) | Massa de adsorvente (g) | Q (mL.min ⁻¹) | t _R (min) | t _S (min) | V _{ET} (L) | m (g) |
|---|-------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 50 | 10 | 20 | 10 | 330 | 6,6 | 0,33 |
| 100 | 10 | 20 | 5 | 270 | 5,4 | 0,54 |

Os dados obtidos mostram que a saturação da coluna, para uma maior concentração de alimentação ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) ocorre em um tempo menor, aproximadamente 270 min quando comparado com uma concentração menor ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) na qual em 330 min a coluna se encontra saturada. Logo, o tempo de ruptura também será menor para uma concentração inicial maior. Isto ocorre devido à maior concentração de BPA na corrente de alimentação, que ocupa mais rapidamente os sítios ativos disponíveis no adsorvente, quando comparada à situação de a concentração de alimentação ser menor. Ou seja, uma mudança no gradiente de concentração afeta a taxa de saturação do sistema, uma vez que um maior gradiente de concentração favorece o processo de transferência de massa.

Na Tabela 3 observa-se que para uma maior concentração inicial, menor foi o volume de efluente tratado até a saturação. Entretanto, a massa de BPA tratada foi superior à que é tratada com uma concentração inicial menor (50 mg.L^{-1}), conseqüentemente a quantidade removida foi maior para a concentração inicial de 100 mg.L^{-1} .

Assim, baseado no interesse de uma alta remoção de BPA definiu-se como melhores condições do processo a massa de adsorvente de 10 g, vazão de alimentação de 20 mL.min^{-1} , e concentração inicial de bisfenol-A de 100 mg.L^{-1} .

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para adsorção de bisfenol-A em coluna de leito fixo, empregando-se como sólido sorvente carvão comercial ativado.

Os resultados indicaram que a adsorção em leito fixo apresentou melhores resultados nas seguintes condições: vazão de alimentação de 20 mL.min^{-1} , concentração inicial de 100 mg.L^{-1} e 10 g de sólido sorvente. Nessas condições, foi possível tratar 0,54 g de BPA.

Os ensaios realizados em planta piloto de adsorção, utilizando carvão ativado comercial como sólido sorvente, mostraram eficiência na remoção de bisfenol-A em processos contínuos.

5. REFERÊNCIAS

- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem.*, v. 39, p. 599–613, 2004.
- BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNÁNDEZ, F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* v. 39 p. 6246–6250, 2005.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 239, p. 229–246, 2009.
- CHEN, P. J.; LINDEN, K. G.; HINTON, D. E.; KASHIWADA, S.; ROSENFELDT, E. 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.
- CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon*, v. 43, p. 3132–3143, 2005.
- CHOI, K. J; KIM, S. G.; KIM, C. W.; KIM, S. H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*. v. 58, p. 1535–1545, 2005.
- CORWIN, C. J., SUMMERS, R. S. Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles. *Water res.* v. 45, p. 417–426, 2011.
- DEKANT, W.; VÖLKEL, W. Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: methods, results and assessment of environmental exposures. *Toxicol. Appl. Pharm.*, v. 228, p. 114–134, 2008.
- DONG, YI.; WU, D.; CHEN, X.; LIN, Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 348, p. 585–590, 2010.
- FÉRIS, L.A. Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 176p., 2001.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.
- HARO, N. K. Remoção de bisfenol-A por adsorção. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 120 p., 2013.
- IOAN, I.; WILSON, S.; LUNDANES, E.; NECULAI, A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *J. Hazard. Mater.*, v. 142, p. 559–563, 2007.
- JOSEPH, L.; BOATENG, L. K.; FLORA, J. R.V.; PARK, Y.; SON, A.; BADAWY, M.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. *Sep. Purif. Technol.*, v. 107, p. 37–47, 2013.
- KURAMITZ, H.; NAKATA, Y.; KAWASAKI, M.; TANAKA, S. Electrochemical oxidation of bisphenol a. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. *Chemosphere*, v. 45, p. 37-43, 2001.
- LEE, J.; PARK, H.; YOON, J. Ozonation characteristics of bisphenol a in water. *Environ. Technol.*, v. 24, p. 241-248, 2003.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. New York, McGraw-Hill, 1993.
- RIVAS, F. J.; ENCINAS, A.; ACEDO, B.; BELTRÁN, F. J. Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes. *J. Chem. Technol. Biot.*, v. 84, n. 4, p. 589-594, 2008.

- WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. *Process Biochem.*, v. 39, p. 437-445, 2003.
- YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H.; NAKASUGI, O. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, v. 42, p. 415-418, 2001.
- TSAI, W. T.; HSU, H.; SU, T.; LIN, K.; LIN, C. Adsorption characteristics of bisphenol-a in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 299, p. 513–519, 2006.