

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ANDREA MACIEL MENEZES
MARIANA DALLAZEM LONGUINI**

**DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO IMOBILIZADO
EM ALGINATO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PONTA GROSSA
2017**

ANDREA MACIEL MENEZES
MARIANA DALLAZEM LONGUINI

**DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO IMOBILIZADO
EM ALGINATO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo S. Chaves

PONTA GROSSA
2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Coordenação de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

Degradação de Bisfenol A por Fotocatálise Heterogênea Utilizando Dióxido de Titânio Imobilizado em Alginato

por

Andrea Maciel Menezes
Mariana Dallazem Longuini

Monografia apresentada no dia 15 de maio de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)

Prof. Dr. Matheus Pereira Postigo
(UTFPR)

Prof. Dr. Eduardo S. Chaves
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

-O termo de aprovação assinado encontra-se na coordenação do curso.-

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Professor Dr. Eduardo S. Chaves, pela orientação e motivação fornecidas para a realização deste, e de outros trabalhos que desenvolvemos juntos nesses anos de parceria.

Aos colegas de laboratório Klaiani, Júnior e Flávia, que nos guiaram e estavam sempre dispostos a nos ajudar quando necessário.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo auxílio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

Agradecemos também aos nossos mestres e colegas que fizeram parte de todos esses anos de aprendizagem e aperfeiçoamento profissional.

Agradecemos com todo nosso coração aos nossos pais e irmãos, que nos apoiaram em todos os momentos de dificuldade, e sempre nos incentivam a buscar novas oportunidades e sonhos, onde quer que estes nos levem, e também à Marta pela paciência e todas as dicas.

E por último, mas não menos importante, à nossa parceria, que além dos anos de graduação e ao longo da elaboração desse trabalho, existirá como amizade por muitos anos que ainda estão por vir.

RESUMO

MENEZES, Andrea Maciel; LONGUINI, Mariana Dallazem. **Degradação de bisfenol A por fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio imobilizado em alginato.** 2017. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

A presença de contaminantes emergentes, tal como o bisfenol A (BPA), em corpos de água destinada ao abastecimento público pode ser prejudicial à saúde humana. Esse fato tem incentivado a busca por processos alternativos de remoção destes contaminantes durante o tratamento de água, já que os métodos convencionais utilizados atualmente não são eficazes na remoção dessa classe de substâncias. Neste trabalho avaliou-se a degradação de BPA por fotólise e fotocatalise heterogênea, utilizando o catalisador dióxido de titânio (TiO_2) imobilizado em alginato. A caracterização do catalisador imobilizado foi realizada por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A concentração de TiO_2 imobilizado e os parâmetros como pH e concentração de BPA foram otimizados visando a maior porcentagem de degradação do BPA em solução. Adicionalmente, a reutilização do catalisador e também a influência de diferentes matrizes, além da água ultrapura, foram avaliados. As determinações de BPA foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e os resultados obtidos indicaram que, nas condições otimizadas, com 1 g L^{-1} de TiO_2 imobilizado em esferas de alginato, pH 7 e concentração inicial de BPA igual a 20 mg L^{-1} , a remoção de BPA por fotocatalise foi de 97,14% com tempo de exposição igual a 120 minutos. Já para a fotólise foi possível remover aproximadamente 99,5% de BPA, no entanto com um tempo de reação de 180 minutos. Assim, a fotocatalise heterogênea, com uso de catalisador imobilizado em alginato, mostrou ser eficiente na degradação de BPA em soluções aquosas sob as condições avaliadas.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Bisfenol A. Fotocatalise heterogênea. Alginato de sódio.

ABSTRACT

MENEZES, Andrea Maciel; LONGUINI, Mariana Dallazem. **Degradation of bisphenol A by heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide immobilized in alginate.** 2017. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

The presence of emerging contaminants such as bisphenol A (BPA), in water bodies designated for public supply, may be harmful for human health. This fact has encouraged the search for alternative removal processes of these contaminants during the water treatment, since the conventional methods currently used are not effective in the removal of this class of substances. In this work, the BPA degradation by heterogeneous photocatalysis using the titanium dioxide (TiO_2) catalyst immobilized in alginate was evaluated. The characterization of the immobilized catalyst was performed by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR). The immobilized titanium dioxide (TiO_2) concentration and parameters such as pH and BPA concentration, were optimized for a higher percentage of degradation of BPA in solution. In addition, the catalyst reuse and also the influence of different matrices, other than ultrapure water, were evaluated. The BPA determination was carried out by high performance liquid chromatography (HPLC), and the results indicate that under the optimal conditions, with 1 g L^{-1} of TiO_2 immobilized in alginate beads at pH 7 and a BPA concentration of 20 mg L^{-1} , the removal of BPA by photocatalysis was equal to 97.14% with exposure time of 120 minutes. With the photolysis method it was possible to remove approximately 99,5% of BPA, but with total reaction time of 180 minutes. Therefore, heterogeneous photocatalysis with the use of catalyst immobilized in sodium alginate, showed to be efficient in the degradation of BPA in aqueous solutions under the conditions evaluated

Keywords: Emerging pollutants. Bisphenol A. Heterogeneous photocatalysis. Sodium alginate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Síntese do Bisfenol A.....	15
Figura 2 - Estruturas do: Bisfenol A, Estradiol e Dietilestilbestrol.....	16
Figura 3 – Etapas do sistema de tratamento convencional de água.....	18
Figura 4 - Estrutura cristalina do TiO ₂ na forma de rutilo e anatase.....	21
Figura 5 - Estrutura química do alginato de sódio.....	24
Figura 6 - Mecanismo de fotodegradação do BPA.....	25
Figura 7 - Intermediários formados durante a fotólise e a fotocatalise (TiO ₂).....	26
Figura 8 - Espectro de IR de TiO ₂ na forma livre.....	27
Figura 9 - Etapas de formação das esferas com reticulante (TIGCAB).....	28
Figura 10 - Diagrama ilustrativo das principais partes de um HPLC.....	30
Figura 11 - Sistema para a produção das esferas de catalisador composto por: bomba peristáltica (1), béquer com a solução de alginato e TiO ₂ (2), béquer com CaCl ₂ na recepção das esferas (3), banho termostático (4) e agitador magnético (5).....	32
Figura 12 - Processo de fotocatalise composto por: lâmpada de mercúrio (1), sistema de refrigeração (2), reator (3) e agitador magnético (4).....	34
Figura 13 - Esferas de TiO ₂ imobilizado em alginato.....	37
Figura 14 - Espectro de IR das esferas de alginato (A) e das esferas de TiO ₂ imobilizado em alginato (B).....	38
Figura 15 - Curva de calibração para o Bisfenol A.....	39
Figura 16 - Concentração de BPA após degradação por fotocatalise com diferentes concentrações de TiO ₂ , em pH 7 e solução contendo 20 mg L ⁻¹ de BPA.....	41
Figura 17 - Fotocatalise de BPA em diferentes pHs com a utilização de esferas com concentrações iguais a 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ e solução contendo 20 mg L ⁻¹ de BPA.....	43
Figura 18 - Fotocatalise de BPA com diferentes concentrações de BPA, com a utilização de esferas com 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ e pH 7.....	45
Figura 19 - Cromatogramas obtidos pela análise da degradação de BPA em diferentes tempos de fotocatalise com concentração de 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ , em solução contendo 20 mg L ⁻¹ de BPA e pH 7.....	46
Figura 20 - Degradação de BPA e compostos intermediários após 5, 60 e 180 minutos de fotocatalise, com concentração de TiO ₂ igual a 1 g L ⁻¹ , em solução com 20 mg L ⁻¹ de BPA e pH 7.....	47
Figura 21 - Comparação da concentração de BPA após fotólise e fotocatalise com esferas contendo 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ , em pH 7 e solução contendo 20 mg L ⁻¹ de BPA.....	49

Figura 22 - Concentração de BPA em diferentes matrizes submetidas a fotocatalise com esferas contendo 1g L^{-1} de TiO_2 , pH 7, após 0, 180 e 210 minutos de reação.....50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações da fotocatalise com o uso de TiO_2 para degradação de diferentes compostos	23
Tabela 2 - Degradação de BPA por fotocatalise com diferentes concentrações de TiO_2 imobilizado em alginato, em pH 7 e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA	41
Tabela 3 - Fotocatálise de BPA realizada em diferentes pHs, com utilização de esferas de concentração de TiO_2 igual a 1 g L^{-1} e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA	42
Tabela 4 - Fotocatálise de BPA realizada em diferentes concentrações de BPA, com utilização de esferas de concentração de TiO_2 igual a 1 g L^{-1} e pH 7	44
Tabela 5 – Degradação de BPA por fotólise e fotocatalise com esferas de concentração igual a 1 g L^{-1} TiO_2 , pH 7 e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA	Bisfenol A
CD	<i>Compact Disc</i>
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DES	Dietilestilbestrol
E ₂	Estradiol
ER	Receptor de Estrogênios
FE	Fase Estacionária
FM	Fase Móvel
FTRI	Fourier Transform Infrared
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
INCTAA	Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
LME	Limite de Migração Específica
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Policloreto de Vinila
RDC	Regime Diferenciado de Contratações Públicas
RSD	Desvio Padrão Relativo
SCF	Comitê Científico para Comida
TDI	Consumo Diário Tolerável
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 BISFENOL A	14
3.2 DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES	18
3.3 DEGRADAÇÃO DE BPA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	20
3.4 DETERMINAÇÃO DE BPA	28
4 METODOLOGIA	31
4.1 MATERIAIS	31
4.2 PROCEDIMENTO	31
4.2.1 Imobilização do catalisador	32
4.2.2 Caracterização das esferas com e sem a presença de TiO ₂	33
4.2.3 Degradação do BPA.....	33
4.2.3.1 Degradação do BPA em água ultrapura.....	34
4.2.3.2 Degradação de BPA em diferentes matrizes.....	35
4.2.4 Avaliação da eficiência das esferas de catalisador imobilizado após reutilização	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR	37
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS COM E SEM A PRESENÇA DE TiO ₂	38
5.3 DEGRADAÇÃO DO BPA	39
5.3.1 Degradação do BPA em água ultrapura.....	40
5.3.2 Degradação de BPA em diferentes matrizes.....	50
5.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS ESFERAS DE CATALISADOR IMOBILIZADO APÓS REUTILIZAÇÃO	51
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Por meio de um estudo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem, o Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) e a Fundação Getúlio Vargas (FGV) demonstraram um aumento de aproximadamente 6,6% da produção física de embalagens no ano de 2016, refletindo-se em um pouco mais de 1% do PIB brasileiro. Os plásticos representam a maior parcela no valor de produção correspondendo a 39,24% do total (ABRE; FGV, 2017). Segundo Pellegrino (2016), a embalagem é o reflexo de uma sociedade, de seus hábitos, de sua cultura e do seu patamar de desenvolvimento ambiental, social e econômico.

Há embalagens de diferentes tipos de plásticos e cada um deles tem uma aplicação específica devido a suas propriedades únicas; por exemplo, policarbonato, polipropileno, estireno, dentre outros, são produzidos a partir de polímeros e aditivos que possibilitam melhorar suas características físicas. No entanto, tanto os polímeros quanto os aditivos podem migrar da embalagem para o alimento podendo afetar as propriedades organolépticas do mesmo ou até a saúde de quem o consome (BERNARDO et al., 2015).

Muitos polímeros e aditivos são classificados como disruptores endócrinos e possuem ação similar aos estrogênios endógenos, que atuam no organismo interferindo na síntese, secreção, transporte, união, ação e eliminação dos hormônios naturais do corpo (GOLOUBKOVA; SPRITZER, 2000; MANASSERO; ALFANO; SATUF, 2012). Os disruptores endócrinos são xenobióticos, contaminantes emergentes, sendo compostos encontrados, geralmente, em águas residuais urbanas e industriais (ANDRADE, 2015).

O Bisfenol A (BPA) pertence a essa classe de compostos e ganhou muita atenção da população em geral por estar presente não somente em CDs, eletrônicos e recipientes alimentícios, mas também em utensílios infantis (OTERO, CARVALHO, 2013). O BPA tem uma atividade estrogênica moderada e pode influenciar na reprodução. Na literatura é possível encontrar relatos de que o mesmo tem potencial de perturbar a ação hormonal da tireoide, de proliferar células de câncer de próstata e de bloquear a síntese de testosterona (BERNARDO et al., 2015). Os efeitos em longo prazo desse composto orgânico ainda são estudados e requerem atenção das

autoridades, que devem atuar protegendo a população por meio de legislação específica e conscientização do consumidor.

A presença de contaminantes emergentes em corpos de água de consumo afeta não só os seres humanos, como também outras formas de vida que estejam suscetíveis ao contato com os mesmos (KIDD et al., 2007). Devido ao aumento do volume de produção de utensílios que utilizam contaminantes emergentes, em particular o BPA, tornando-o cada vez mais presente em corpos de água, pesquisadores vêm estudando novas formas de remoção desses contaminantes durante o tratamento de água, já que os métodos convencionais utilizados atualmente não são eficazes (ANDRADE, 2015).

Dentre as alternativas existentes, os processos fotocatalíticos mostram-se promissores, uma vez que utilizam radiação ultravioleta artificial ou natural (solar) para a degradação de compostos orgânicos. Na presença de um catalisador ocorre a excitação do elétron, promovendo-o da camada de valência até a camada de condução, produzindo os radicais que atuarão na oxidação do contaminante (ANDRADE, 2015).

No presente estudo, a degradação de BPA por fotocatalise heterogênea é analisada, utilizando-se esferas de TiO_2 como catalisador imobilizado em alginato, de modo a reunir informações sobre o desempenho desse processo, visando a aplicação do sistema em maior escala.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação de bisfenol A por fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como catalisador imobilizado em alginato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Imobilizar TiO_2 em alginato;
- Caracterizar o catalisador por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier;
- Otimizar os principais parâmetros que podem influenciar no processo de degradação por fotocatalise: pH, concentração de catalisador e concentração de BPA;
- Avaliar a cinética de degradação do BPA usando radiação ultravioleta artificial;
- Avaliar a eficiência da fotólise;
- Avaliar a adsorção de BPA na esfera de alginato com TiO_2 imobilizado;
- Avaliar a influência de diferentes matrizes na degradação do BPA por fotocatalise;
- Realizar testes de reutilização das esferas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BISFENOL A

Substâncias químicas são amplamente produzidas e aplicadas em diversas atividades no meio industrial, o que traz como consequência a alteração da qualidade, pelo aumento da presença de contaminantes emergentes, das águas, sejam essas superficiais, subterrâneas ou de estações de tratamento (GALINDO et al., 2012).

Segundo Wilson de Figueiredo Jardim, vice-coordenador do Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), o termo contaminante emergente é abrangente e diz respeito a mais de mil compostos (HIGA, 2013), que representam um grave e desconhecido problema uma vez que não há legislação específica que limite sua presença em água de consumo (SILVA; COLLINS, 2011).

A ingestão ou contato com os contaminantes emergentes manifestam-se no organismo após longos períodos de exposição, apresentando ação crônica e estendendo-se às gerações seguintes (HIGA, 2013), assim como demonstrado no estudo de Kidd et al. (2007), que verificaram, por meio da submissão de peixes da espécie *fathead minnow* (*Pimephales promelas*) a pequenas quantidades do hormônio 17 α -etinilestradiol, o desenvolvimento gonadal nos machos, implicando intersexualidade, e nas fêmeas a mutação na ovogênese, provocando a diminuição drástica da população dos peixes existentes no lago experimental localizado em Ontário, Canadá.

Um contaminante emergente que vem ganhando destaque em pesquisas é a substância 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, comumente conhecida por BPA, presente tanto na manufatura de policarbonatos e resinas epóxi como monômero quanto como antioxidante e inibidor de polimerização final em PVC (EUROPEAN COMMISSION, 2002).

O policarbonato, polímero que proporciona translucidez e resistência térmica e mecânica, é utilizado na manufatura de garrações retornáveis de água mineral, entre outras embalagens de alimentos e utensílios. Está presente também em vernizes utilizados para revestimentos de embalagens metálicas de alimentos e

pode ser empregado na produção de mamadeiras e copos infantis. No entanto, por causa da ação crônica associada à exposição contínua ao BPA, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA decretou em 16 de setembro de 2011, a partir da RDC n.º 41, o veto à manufatura e importação de mamadeiras que o incluam e determinou que o Limite de Migração Específica (LME) fosse de 0,6 miligramas por quilograma de alimento (ANVISA, 2011).

Os bisfenóis S, B, F e AF vêm gradualmente substituindo o BPA; no entanto, estes ainda apresentam alta toxicidade, genotoxicidade e atividade estrogênica, mostrando a necessidade de mais estudos sobre os mesmos para que seus efeitos em longo prazo sejam conhecidos (ROCHA; BARBOSA JÚNIOR, 2014).

O BPA é um composto de origem orgânica que possui peso molecular igual a 228,29 g mol⁻¹; quando submetido a condições ambientais de temperatura e pressão apresenta ponto de fusão em 156 °C e ebulição em 220 °C e suas propriedades incluem coloração branca, cristalina, em estado sólido. É obtido em meio ácido ou básico, por meio da condensação do fenol com acetona, como indicado na figura 1 (BERNARDO et al., 2015; MICHAJOWICZ, 2014).

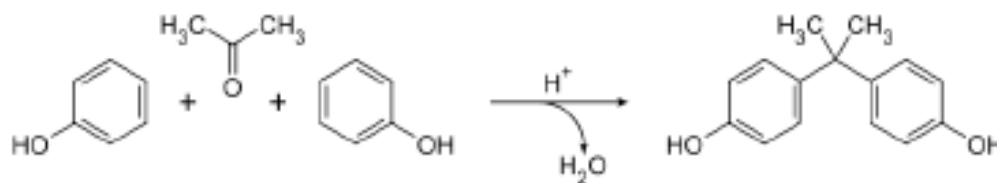


Figura 1 - Síntese do Bisfenol A

Fonte: Bernardo et al. (2015).

O BPA é formado por dois anéis fenólicos ligados por uma ponte de metil, possuindo dois grupos funcionais ligados à mesma; pode sofrer substituições eletrofílicas, tais como nitração e alquilação, e assim, como outros fenóis convertidos em éteres e ésteres, sua reatividade, característica pela qual é empregado na produção de diversos utensílios, é determinada pela presença de grupos hidroxilas em sua fórmula (MICHAJOWICZ, 2014).

A fim de conferir propriedades ideais a seus produtos, como leveza, transparência, desempenho e resistência ao calor e eletricidade, em 1953 os doutores Hermann Schnell, da Bayer, e Daniel W. Fox, da General Electric, aplicaram o plástico de policarbonato de forma paralela e independente em seus

países de origem, Alemanha e Estados Unidos respectivamente. A partir de 1957 ocorreu o desenvolvimento da produção em larga escala de materiais agregados de BPA, que continua a crescer até hoje para atender a demanda dos consumidores, que fazem amplo uso de objetos contendo a substância, que são, por sua vez, identificados pelo número “7” indicando a presença da substância em sua composição para fins de reciclagem (PLASTICS TECHNOLOGY, 2005; SOUZA, 2017).

Pode-se entender a necessidade da produção em larga escala da substância química em questão, uma vez que produtos comuns, presentes na vida diária de todos, levam a mesma em sua confecção, tais como CDs, equipamentos elétricos, automóveis, recipientes alimentícios, e até mesmo na engenharia, como em laminados elétricos, compostos, tintas, adesivos, entre outros (OTERO, CARVALHO, 2013). Nos anos 70 surgiram as primeiras suspeitas sobre efeitos negativos causados pelo BPA em organismos (OTERO, CARVALHO, 2013), fazendo com que pesquisas fossem desenvolvidas para identificar quais objetos e substâncias em particular deveriam ter seu uso suspenso ou restringido.

A estrutura do BPA apresenta pouca semelhança de estrutura com o estradiol (E₂), porém bastante similaridade aos compostos dietilestilbestrol (DES) e hexestriol (GOLOUBKOVA; SPRITZER, 2000), como demonstrado na figura 2.

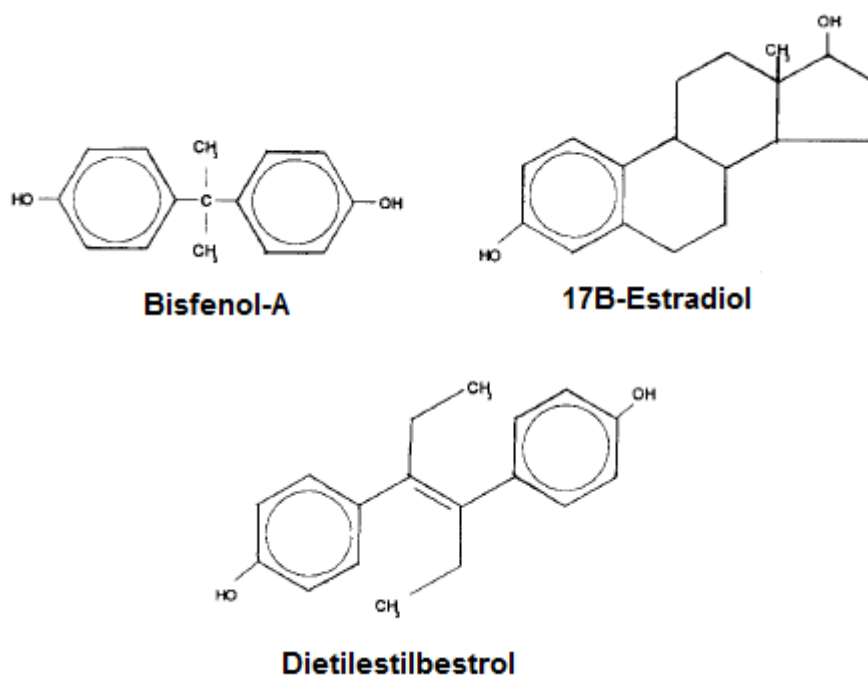


Figura 2 - Estruturas do: Bisfenol A, Estradiol e Dietilestilbestrol

Fonte: Goloubkova; Spritzer (2000).

Um dos primeiros relatos sobre a identificação do BPA é proveniente de um estudo realizado por pesquisadores da Universidade de Stanford. No estudo, detectou-se a produção de estradiol por determinada levedura, sendo a origem do composto estrogênico posteriormente identificada como proveniente da água autoclavada em um frasco de policarbonato, utilizada para o preparo da cultura (KRISHNAN et al., 1993). O BPA pode ser liberado no meio quando apresenta polimerização incompleta ou por meio de hidrolização causada por altas temperaturas, como no caso da água em recipiente plástico que passou por autoclave (BERNARDO et al., 2015).

Uma substância é caracterizada por estrogênica quando apresenta afinidade pelo receptor de estrogênios (ER) e efeito trófico no trato reprodutivo feminino (KRISHNAN et al., 1993). Autores vêm se dedicando ao estudo dos mecanismos de ação dos xenoestrogênios, substâncias químicas que causam interferência no funcionamento natural endocrinológico de seres vivos (GHISELLI; JARDIM, 2007), que variam de acordo com tempo e extensão da exposição e podem modificar a estrutura do DNA, alterar síntese e secreção, transporte e eliminação de hormônios, entre outros (GOLOUBKOVA; SPRITZER, 2000).

O BPA foi avaliado pela primeira vez em 1986 pelo Comitê Científico para Comida (SCF) para uso em materiais plásticos e artigos que entrariam em contato com alimentos. Na época, o comitê avaliou por meio de um estudo de 90 dias em ratos, onde o BPA era fornecido pela dieta, que o Consumo Diário Tolerável (TDI) seria de 0,05 mg de BPA por kg de alimento.

Assim, percebe-se a necessidade de atenção à falta de leis que limitem a presença de contaminantes emergentes em água de consumo (SILVA; COLLINS, 2011), uma vez que seres humanos, fauna e flora estão sujeitos ao contato com água proveniente de indústrias que empregam contaminantes emergentes em seus processos (BRANDT et al., 2013), tratada de maneira convencional de acordo com uma legislação que não inclui limites de BPA, entre outros interferentes endocrinológicos.

3.2 DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Diversos estudos alertam sobre a presença de componentes xenobióticos em águas tratadas, onde o tratamento convencional, como mostrado na figura 3, não é eficiente em retirar esses contaminantes para que os mesmos não sejam consumidos (RAIMUNDO, 2011).

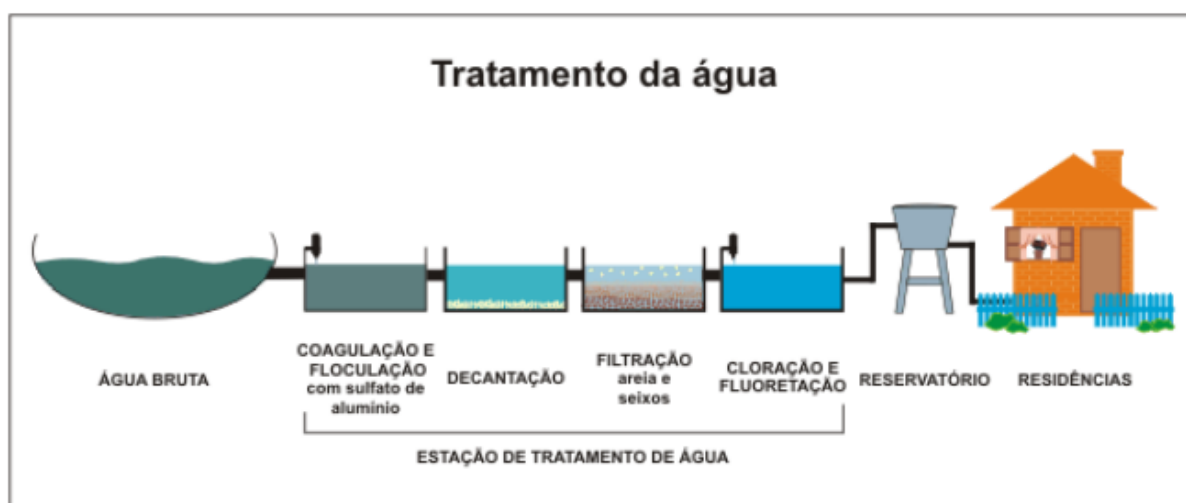


Figura 3 – Etapas do sistema de tratamento convencional de água

Fonte: Andrade (2015).

O tratamento convencional consiste basicamente em etapas de coagulação e floculação e de decantação, onde os resíduos são aglomerados em sólidos com o emprego de sulfato de alumínio, e em seguida decantados para a etapa posterior de filtração, onde os mesmos resíduos são separados da parte líquida da mistura. Antes de chegar ao reservatório, a água passa por uma etapa de cloração e fluoretação, onde a primeira substância age de forma a destruir ou inativar patogênicos causadores de doenças, entre outros organismos, e a segunda contribui para a redução da ocorrência de cárie dentária em aproximadamente 60% da população (SAAE, 2006).

Pode-se dizer então que, de maneira geral, o tratamento convencional é separado em tratamento físico, com a separação de resíduos sólidos, e tratamento biológico, com a inativação de organismos (PESCARA, 2014), não havendo etapa de tratamento específico para a remoção de BPA ou contaminantes emergentes em geral.

Assim, novas alternativas para remoção de poluentes em sistemas de tratamento de águas e efluentes vêm sendo utilizados. Dentre essas alternativas estão os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), processos baseados na formação de radicais hidroxila, altamente oxidantes, e que reagem com grande número de tipos de compostos e promovem sua mineralização, reduzindo-os a substâncias com menor impacto no meio (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Os oxidantes são materiais que geram oxigênio quando se encontram dispersos em solução à temperatura ambiente; são substâncias relativamente instáveis e podem reagir com grande gama de produtos, incluindo compostos orgânicos (CETESB, 2017).

Os POA são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais oxidantes podem ser obtidos com ou sem a presença de radiação ultravioleta (UV). Dentre os homogêneos se encontram os processos que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, e em meio ácido a decomposição por catalisador do peróxido de hidrogênio (reação de Fenton ou foto-Fenton). Na realização de fotocatalise heterogênea utilizam-se semicondutores como dióxido de titânio (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

A diferença crítica entre a aplicação de sistema heterogêneo e homogêneo é a existência de mais de uma fase no primeiro, onde o semicondutor empregado como catalisador encontra-se geralmente na forma sólida e a solução contendo o composto a ser degradado pode estar em fase líquida ou gasosa (TERAN, 2014). Além disso, com a aplicação de processos que fazem uso da técnica de fotocatalise pode-se alcançar um maior custo-benefício na degradação de compostos, uma vez que a técnica aproveita o sol como fonte de energia (ZACHARAKIS, 2013).

Dentro dos processos oxidativos utilizados atualmente os que envolvem o uso de raios UV ganham destaque em estudos, principalmente envolvendo o tratamento de efluentes com o uso da fotocatalise heterogênea. Tal processo teve origem na década de 1970, com pesquisas envolvendo células fotoeletroquímicas desenvolvidas para a transformação de energia solar em química, para utilização na produção de combustíveis. Um dos usos atuais dessa tecnologia é na fotodegradação de compostos orgânicos tóxicos, levando-os a sua decomposição em substâncias químicas inócuas (NOGUEIRA; JARDIM, 1997). A radiação ultravioleta capaz de degradar matéria orgânica tem como fonte lâmpadas de

mercúrio de alta e baixa pressão, entre 14 e 1000 W de potência, que emitem luz branca-azulada dentro do espectro UV-Vis (CAMPOS et al., 2001).

Pesquisadores como Zacharakis (2013) vêm desenvolvendo estudos na área de fotocatalise heterogênea, com aplicação de catalisadores imobilizados em suportes como forma de eliminar a etapa de pós-tratamento, para separação do catalisador do produto final e, assim, diminuir ainda mais custos do processo.

Procedimentos utilizando a fotocatalise heterogênea, com o uso de TiO_2 como catalisador, podem ser observados em vários estudos envolvendo a degradação de estrógenos em água (MARINHO, 2012). Alguns exemplos representativos de compostos orgânicos passíveis de degradação por fotocatalise heterogênea são hidrocarbonetos, álcoois, fenóis e clorofenóis, além de ácidos carboxílicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

3.3 DEGRADAÇÃO DE BPA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Com o alto volume de produtos que levam o BPA em sua composição e toda a problemática envolvendo sua liberação no ambiente e contaminação dos seres vivos, cientistas devem desenvolver tecnologias para removê-lo de corpos de água de maneira efetiva antes de seu consumo. O alto custo de compostos como o peróxido de hidrogênio e o ozônio dificulta a aplicação dos processos de oxidação química, fazendo com que haja uma disseminação de pesquisas envolvendo a utilização de fotocatalise com materiais semicondutores (CHIANG et al., 2003), tais como o TiO_2 , ZnO , CdS e o Fe_2O_3 (SILVA, 2012).

Dentre estes, TiO_2 é frequentemente usado como catalisador por suas características de não toxicidade, estabilidade química e alta atividade fotocatalítica (CHIANG et al., 2003).

Chiang et al. (2003) afirmam em seu trabalho que o TiO_2 é capaz de degradar diversos poluentes orgânicos, deixando em aberto, porém, o perfil de toxicidade dos intermediários gerados durante o processo de degradação, sendo necessário um maior estudo sobre suas propriedades.

O TiO_2 é um óxido metálico semicondutor, anfótero e polimórfico, comercializado nas formas rutilo ou anatase, que apresentam estrutura cristalina tetragonal, como é possível verificar na figura 4. A fase anatase é metaestável, ao

contrário da fase rutilo, que é mais estável termodinamicamente. Pode ser aplicado na remoção de poluentes orgânicos e na erradicação de patógenos por ser inerte, estável quimicamente em uma ampla faixa de pH, fotoestável, e insolúvel em água (RIBEIRO et al., 2010; ANDRADE, 2015).

Para melhor aproveitamento das duas formas do TiO_2 , é feita uma mistura chamada de Degussa (P-25), contendo anatase e rutilo em uma relação de aproximadamente 3:1 m/m. Segundo a literatura, as partículas elementares de anatase e rutilo formam seus aglomerados separadamente e o tamanho médio de suas partículas é de 85 e 25 nm, respectivamente (OHNO et al., 2001). Na figura 4 observa-se a estrutura cristalina do TiO_2 nas formas rutilo e anatase.

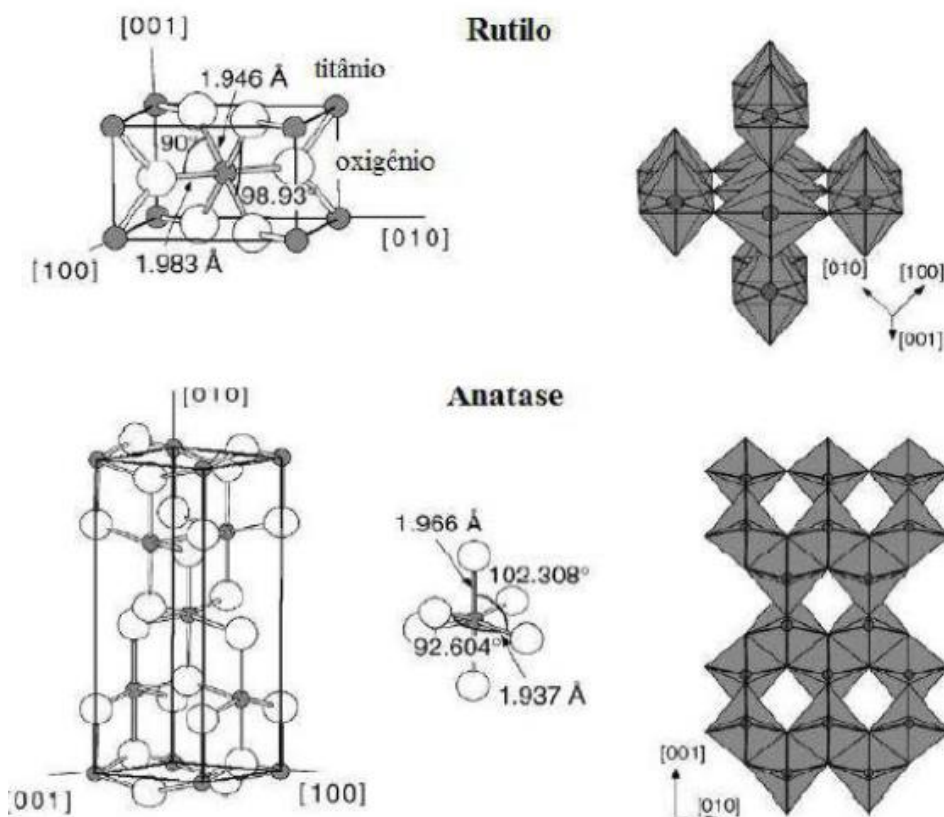


Figura 4 - Estrutura cristalina do TiO_2 na forma de rutilo e anatase

Fonte: Silva (2012).

O catalisador é ativado pela luz ultravioleta e produz radicais (HO^\bullet), os quais oxidam a matéria orgânica do contaminante, isto porque a fonte de energia excita um elétron promovendo-o da camada de valência (baixa energia) até a camada de condução (alta energia), deixando um espaço positivo na primeira camada,

mecanismo demonstrado pela equação (1). A região entre as duas camadas é conhecida como zona de “*band-gap*”. A energia “*band-gap*” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo para a camada mais energética (ANDRADE, 2015).



Quando o espaço positivo entra em contato com a água ou com o íon OH^- , produz radicais hidroxila $HO \cdot$, como nas equações (2) e (3).



As espécies formadas conseguem modificar quimicamente as substâncias tóxicas convertendo-as em intermediários, na maior parte das vezes, inofensivos e biodegradáveis no meio ambiente (GÓMEZ; SARRIA, 2009).

O TiO_2 pode ser utilizado na fotocatalise na forma de pó ou suportado em sólido. Esse suporte deve proporcionar resistência física e química ao catalisador. Para a deposição do TiO_2 em outros materiais, como sílica, carvão ativado, alginato, etc., existem vários métodos de síntese, tais como sol-gel, oxidação direta, hidrotermal, eletrodeposição, deposição por vapor químico, dentre outros (ANDRADE, 2015).

Na literatura, são reportados trabalhos que utilizam a fotocatalise na degradação de contaminantes emergentes, tais como o BPA e o corante índigo carmim, com a aplicação de TiO_2 . A tabela 1 traz exemplos de contaminantes, o método de fotodegradação utilizado e o percentual de contaminante removido, sendo os experimentos realizados com água ultrapura ou água deionizada.

Tabela 1 – Aplicações da fotocatalise com o uso de TiO₂ para degradação de diferentes compostos

Referência	Contaminante	Procedimento	Remoção (%)
Andrade, 2015	Corante - Índigo carmim	Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em CCA (concreto celular autoclavado)	70
		Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em Nb ₂ O ₅ (óxido de nióbio)	95
		Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (pó de osso bovino tratado)	80
	Fármaco - Diclofenaco	Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em CCA	100
		Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em Nb ₂ O ₅	100
		Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	100
	Pesticida - Atrazina	Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em CCA	60
		Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em Nb ₂ O ₅	60
		Fotocatalise de 120 minutos com TiO ₂ suportado em Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	58
Gómez; Sarria, 2009	0,1 mM BPA	Fotocatalise de 240 minutos com TiO ₂ suportado em vidro	47,1
		Fotocatalise de 240 minutos com TiO ₂ suspenso	65
	0,05 mM BPA	Fotocatalise de 240 minutos com TiO ₂ suspenso	83
Wang et al., 2009	10 ppm BPA	Fotocatalise de 360 minutos com TiO ₂ cubos de espuma de poliuretano (PF)	97

Ávila et al. (2016) estudaram a imobilização de biocatalisadores em alginato. O procedimento de produção seguiu a ordem de obter as esferas e, então, colocá-las em uma solução com o biocatalisador para sua imobilização.

Zabaleta (2012) estudou a imobilização de TiO_2 em alginato de cálcio e em pedra-pomes. O processo utilizando o alginato de cálcio foi possível preparando uma mistura de alginato com o TiO_2 para, então, produzir as esferas; o procedimento com pedra-pomes se deu com a submersão da mesma em uma solução que continha o catalisador.

O ácido algínico, agente imobilizador de TiO_2 utilizado em várias metodologias, é um biopolímero aniônico presente na parede celular de algas marinhas pardas da classe *Phaeophyta* e na cápsula celular de algumas bactérias, onde desempenha papel estrutural. É constituído por β -D-manurônico e α -L-gulurônico que se unem por ligações glicosídicas, como demonstrado na figura 5, as quais, na presença de íons, formam filmes, hidrogéis, esferas, micro e nanopartículas, capazes de encapsular uma cadeia de substâncias (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008; PAULA et al., 2010).

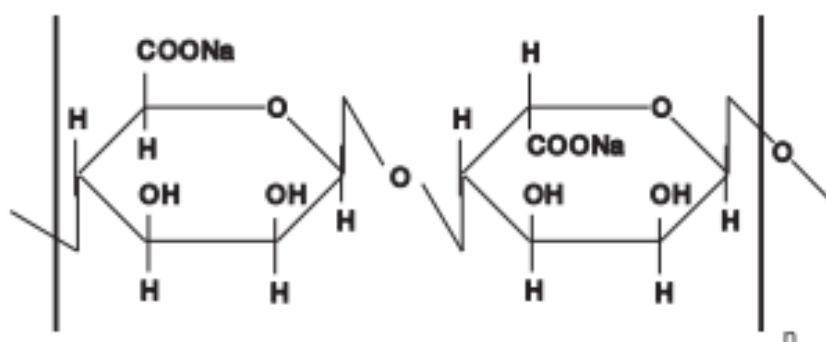


Figura 5 - Estrutura química do alginato de sódio

Fonte: Souza; Peralta-Zamora; Zawadzki (2008).

Extraídas das algas, as alginas comerciais são vendidas principalmente como sal de sódio e recebem o nome comercial de alginato de sódio. Em meio aquoso, o alginato pode compor uma solução coloidal viscosa, um precipitado ou um gel dependendo da força iônica e do pH do meio. As soluções coloidais agem como fluidos não newtonianos, apresentando pseudoplasticidade (substâncias que, em repouso, apresentam suas moléculas em um estado desordenado, e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na

direção da força aplicada) e, algumas vezes, tixotropia (a viscosidade das substâncias é diminuída com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento e quando esta cessa, aquelas voltam a ficar mais viscosas) (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008; PAULA et al., 2010).

Estudos mostram que os dois principais produtos da fotodegradação do BPA via fotólise e fotocatalise, como disposto na figura 6, são o catecol e o 4-(2-hidroxi propano-2-il) catecol, e que a toxicidade e atividade estrogênica da solução é reduzida quando a fotodegradação acontece, pois os produtos apresentam uma atividade estrogênica menor quando comparada à do BPA (SANTOS, 2016).

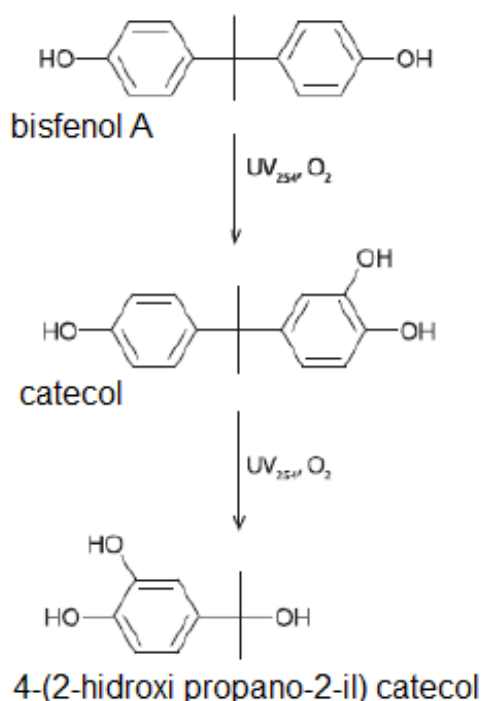


Figura 6 - Mecanismo de fotodegradação do BPA

Fonte: Adaptado de Santos (2016).

A reação completa de fotodegradação do BPA ocorre como demonstra a figura 7, onde sete intermediários são formados e degradados, e nenhum deles possui atividade estrogênica maior que a do BPA. No entanto, as estruturas derivadas da quinona (BPA 3,4-quinona e 4-[2-(3,4-dihidroxifenil)propan-2-il]-quinona) merecem uma atenção especial, já que são compostos potencialmente mutagênicos (KONDRAKOV et al., 2014).

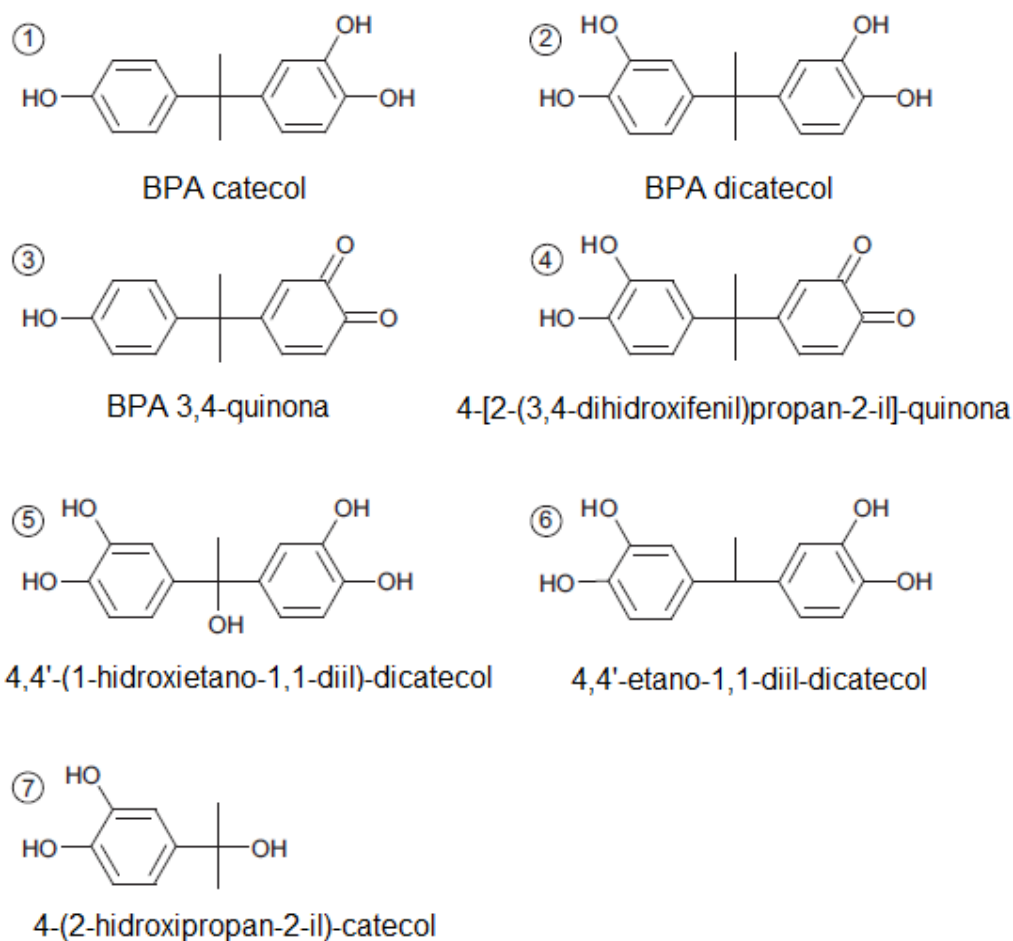


Figura 7 - Intermediários formados durante a fotólise e a fotocatalise (TiO₂)

Fonte: Adaptado de Kondracov (2014).

Durante a fotodegradação, pode ser avaliada a influência do pH no meio reacional. Há situações em que a eficiência aumenta quando o pH está maior e também situações contrárias a esta, o que ocorre pela existência de interações eletrostáticas entre a superfície do semicondutor, moléculas de solvente, substrato e radicais formados durante a reação; por isso, é difícil precisar como será o efeito do pH. A superfície do catalisador TiO₂ pode ser protonada ou desprotonada em pH inferior ou superior a 6,5 (ponto isoelétrico), respectivamente; assim sendo, as propriedades superficiais dependem do pH e o efeito do pH deve ser analisado junto à fórmula estrutural do analito (MARINHO, 2012).

Deve-se avaliar também a adsorção do composto pelas esferas, o que pode interferir nos resultados de eficiência do procedimento de fotocatalise. A adsorção é caracterizada pela interação da superfície das partículas da fase sólida e do soluto da fase líquida (VIEIRA et al., 1999). Por isso, é necessário que seja analisada a

adsorção do BPA nas esferas de alginato com TiO_2 imobilizado, pois espera-se que a degradação do BPA ocorra somente na presença da luz.

Em seu estudo, Koseira (2017) avaliou o espectro gerado, utilizando o FTIR, por esferas de alginato, e por esferas de TiO_2 imobilizado em alginato, assim como o espectro obtido pela análise do semiconductor na forma livre. Com a comparação entre as três respostas, observou um aumento da banda na região entre 500 e 1250 cm^{-1} , região característica do catalisador, o que foi atribuído à presença de TiO_2 nas esferas. Na figura 8 observa-se o espectro de TiO_2 livre sob a forma de pó obtido pelo pesquisador.

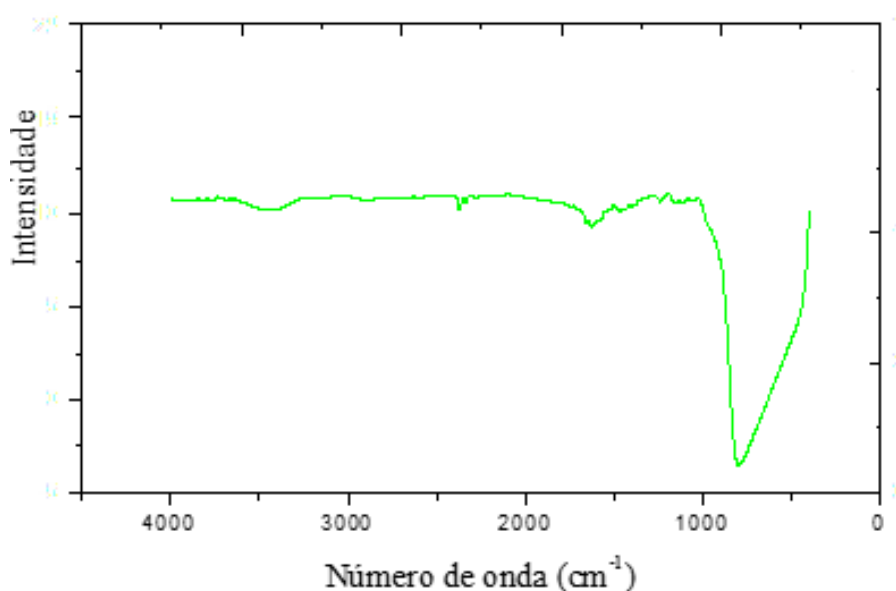


Figura 8 - Espectro de IR de TiO_2 na forma livre

Fonte: Koseira (2017).

O espectro de IR do TiO_2 livre representa as ligações presentes características do composto; a faixa de 500-1250 cm^{-1} representa a ligação O-Ti-O. Grandes responsáveis pela fotodegradação, os grupos hidroxila também podem ser identificados na superfície.

O alginato é considerado promissor na área de imobilização de catalisadores, porém, com a remoção contínua de cátions bivalentes, a ligação cruzada no gel diminui, desestabilizando fisicamente as esferas, levando ao vazamento do catalisador ali aprisionado e à solubilização dos polímeros de alginato (GOMBOTZ; WEE 1998). Uma maneira de evitar que isso aconteça é realizar a

adição de um agente reticulante durante o processo de formação das esferas, ainda na solução aquosa, que possa fornecer maior estabilidade estrutural e química às mesmas (ROCHA, 2014).

Liu et al. (2013), em seu estudo sobre a foto redução de Cr(VI) a partir do catalisador TiO_2 imobilizado em alginato, utilizam o agente reticulante glutaraldeído no processo de formação de esferas, para garantir boa *performance* mecânica e propriedades químicas. Na figura 9, observa-se as etapas de formação das esferas de TiO_2 imobilizado em alginato com ligação cruzada de glutaraldeído (TIGCAB).

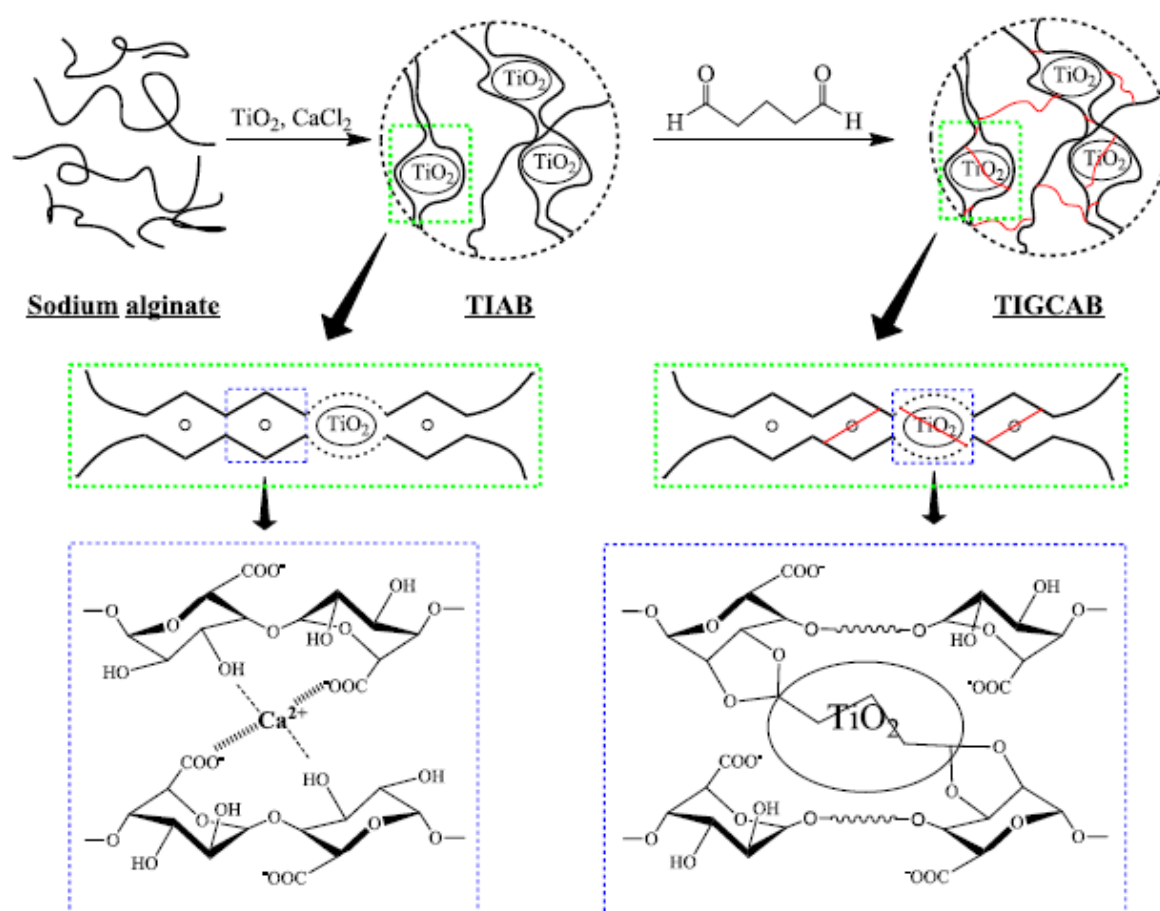


Figura 9 - Etapas de formação das esferas com reticulante (TIGCAB)

Fonte: Liu et al. (2013).

3.4 DETERMINAÇÃO DE BPA

A cromatografia foi prescrita, aproximadamente em 1910, pelas pesquisas do russo Mikhail S. Tswett, botânico que extraía pigmentos de plantas, utilizando

solventes, e estudava a separação desses pigmentos em uma coluna empacotada com partículas (LANÇAS, 2009).

A cromatografia líquida de alta eficiência, também conhecida por HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography* – sigla proposta por Csaba Horváth nos anos 70, que inicialmente significava *high pressure liquid chromatography*, com a evolução da técnica passou a ter o significado atual – consiste na partição dos componentes de uma mistura em fase móvel e fase estacionária. Na cromatografia líquida a fase móvel (FM) é um solvente e a fase estacionária (FE) refere-se à coluna cromatográfica, que é composta de partículas sólidas empacotadas em uma coluna (CHUST, 1990; LANÇAS, 2009).

A FM, armazenada em um frasco âmbar adequado, é bombeada por uma bomba de alta pressão em direção à coluna. A amostra é inserida na FM, por uma válvula de injeção e arrastada para a coluna, onde acontece a separação, devido aos grupos funcionais e às diferentes estruturas moleculares presentes na amostra inserida. O grau de afinidade entre as fases móvel e estacionária não é o mesmo; sendo assim, as velocidades de migração serão diferentes, possibilitando a separação cromatográfica da amostra analisada, que é, então, direcionada ao detector, o qual aponta a presença dos analitos eluídos na amostra. Um *software* apropriado capta o sinal gerado pelo detector e gera um cromatograma, mostrando a variação do sinal do detector em função do tempo de análise (CHUST, 1990). A figura 10 ilustra um diagrama dos principais componentes de um HPLC.

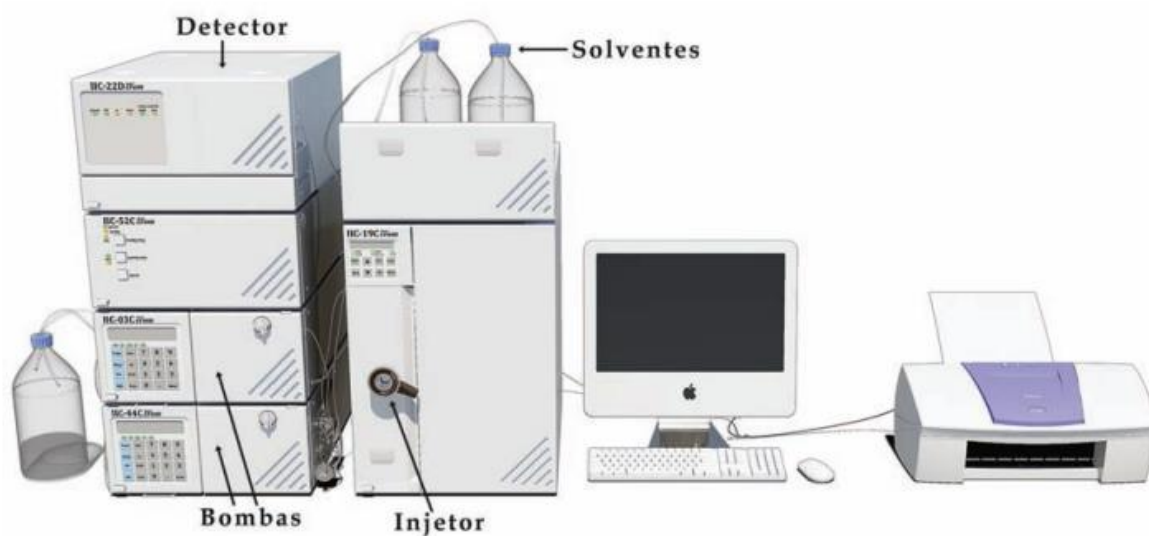


Figura 10 - Diagrama ilustrativo das principais partes de um HPLC

Fonte: Lanças (2009).

O presente trabalho utilizou esse método de detecção como Andrade (2015), que em seu estudo avaliou a remoção de contaminantes emergentes de meio aquoso com o auxílio do HPLC.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a realização dos testes foram de grau analítico, sendo eles: dióxido de titânio Degussa P-25 (Perquim Rep. Com.), alginato de sódio (Sigma-Aldrich), cloreto de cálcio (Alphatec), bisfenol A (ALDRICH, EUA, 95%), as soluções de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico, acetonitrila de grau cromatográfico e a água ultrapura com resistividade 18,1 M Ω cm, purificada em purificador (GEHAKA Master All 2000 system, Brasil).

Os equipamentos utilizados para a realização dos testes foram: bomba peristáltica (Fisatom, 752, Brasil), banho termostático (Solab, SL 152/10), agitador magnético (Watson Marlow, 120S, Inglaterra) e lâmpada de mercúrio 250 watts emitindo na região entre 200 e 300 nm, cujo bulbo externo foi removido para total exposição das amostras à radiação, como feito por Campos et al. (2001) em seu estudo de fotodegradação de matéria orgânica

As determinações de BPA foram realizadas utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) da marca YL Clarity modelo YL9100 (YOUNG LIN, Korea), provido de uma bomba de vácuo. A fase móvel utilizada foi uma mistura de acetonitrila e água (50:50 v/v) bombeada a 1 mL min⁻¹, no modo de eluição isocrático, e o volume injetado de amostra foi de 200 μ L; a detecção UV do BPA foi realizada no comprimento de onda de 224 nm, metodologia adaptada de Manassero, Alfano e Satuf (2012).

4.2 PROCEDIMENTO

O procedimento experimental se dividiu nas seguintes etapas: imobilização do catalisador, caracterização das esferas com e sem a presença de TiO₂, degradação do BPA em água ultrapura, degradação de BPA em diferentes matrizes e avaliação da eficiência das esferas de catalisador imobilizado após reutilização.

É importante ressaltar que, após cada teste realizado, todos os resíduos gerados foram descartados em locais apropriados, sendo futuramente submetidos ao tratamento adequado.

4.2.1 Imobilização do catalisador

A formação das esferas de TiO_2 imobilizado em alginato se deu mediante a adaptação da metodologia empregada por Zabaleta (2012), dissolvendo, três vezes, 1 g de alginato de sódio em 50 mL de água ultrapura e, então, adicionando 0,05, 0,1 e 1 g de TiO_2 necessários para produzir esferas de concentração iguais a 1, 2 e 20 g L^{-1} respectivamente, cada qual em uma das três soluções de alginato preparada anteriormente, como ilustrado na figura 11.



Figura 11 - Sistema para a produção das esferas de catalisador composto por: bomba peristáltica (1), béquer com a solução de alginato e TiO_2 (2), béquer com CaCl_2 na recepção das esferas (3), banho termostático (4) e agitador magnético (5)

O sistema para a produção das esferas foi composto por uma bomba peristáltica (1), um banho para refrigeração (4) e um agitador magnético (5). A mistura (2) foi bombeada com o auxílio da bomba peristáltica com velocidade igual a 3 mL min^{-1} , formando as esferas imediatamente após o contato com a solução de

cloreto de cálcio (2% m/v) (3), previamente resfriada ao final da tubulação responsável pelo fluxo da mistura. Em seguida, as esferas foram armazenadas por aproximadamente duas horas na solução de cloreto de cálcio para provocar seu endurecimento; posteriormente, foram filtradas e lavadas com água ultrapura por cinco vezes, para a retirada do CaCl_2 , e então armazenadas em um tubo tipo falcon com água para mantê-las hidratadas.

4.2.2 Caracterização das esferas com e sem a presença de TiO_2

A caracterização das esferas foi realizada por meio de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), como descrito por Koseira (2017). O equipamento utilizado foi da marca SHIMATZU, modelo IR PRESTIGI 21, localizado na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2.3 Degradação do BPA

A degradação de BPA estudada foi feita por meio do processo de fotocatalise que consiste em uma lâmpada de mercúrio 250 W (1); um sistema de refrigeração (2), composto pelo banho termostático e as mangueiras de transporte; um reator (3) e um agitador magnético (4), conforme exposto na figura 12.

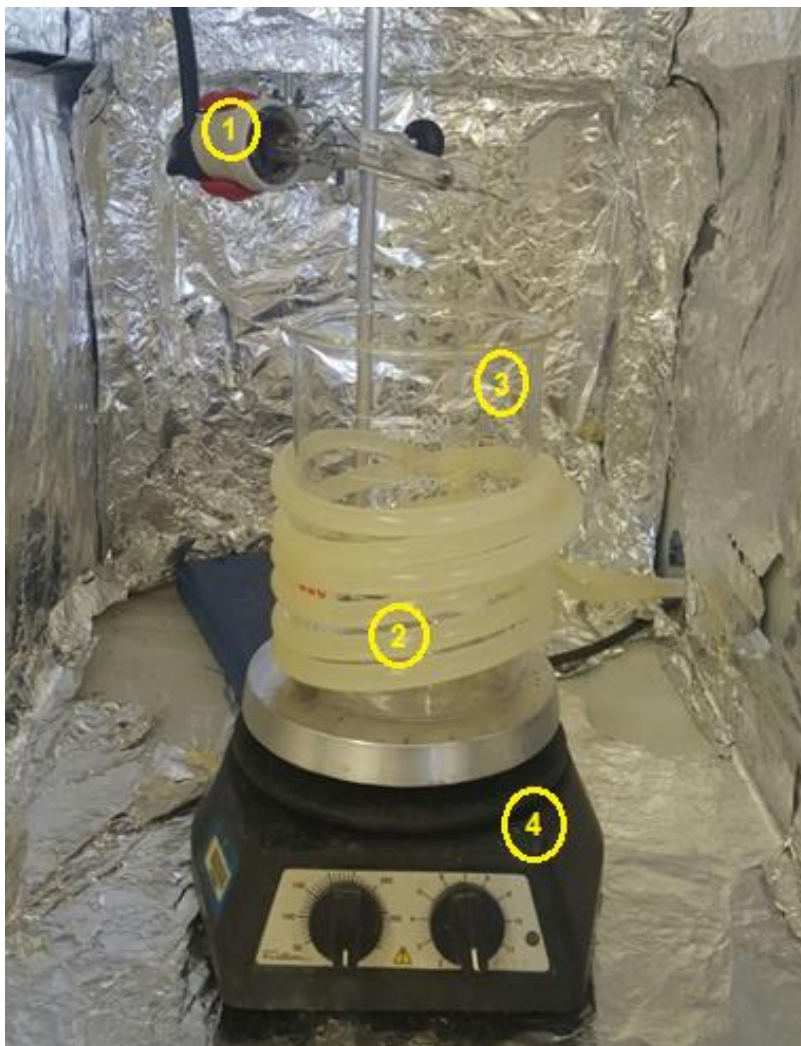


Figura 12 - Processo de fotocatalise composto por: lâmpada de mercúrio (1), sistema de refrigeração (2), reator (3) e agitador magnético (4)

As mangueiras contendo água resfriada a 15 °C, proveniente do banho termostático, envolvem o recipiente onde ocorre a reação a fim de evitar o aumento da temperatura da solução.

4.2.3.1 Degradação do BPA em água ultrapura

Para a otimização dos parâmetros reacionais, em cada experimento realizado foram utilizados 100 mL de solução de BPA, preparada com água ultrapura, e 2,4 gramas de esferas de catalisador. As esferas foram secas com toalha de papel antes de pesar, para evitar que o peso da água interferisse na quantidade de esferas, ou seja, menos do que o estipulado, pois isso poderia

interferir nos resultados. A solução foi agitada intermitentemente do início ao fim da reação, cujo tempo total foi de 210 minutos, sendo coletadas alíquotas nos minutos 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 210, além da alíquota coletada antes do início do procedimento para a avaliação real da concentração de BPA na solução padrão. Foi então utilizado o HPLC, para quantificar o BPA presente em cada um dos pontos angariados.

O primeiro experimento realizado foi baseado na concentração de catalisador (P-25) imobilizado nas esferas de alginato, que avaliou as concentrações de 1, 2 e 20 g L⁻¹; o segundo, foi o pH (5, 7 e 9) – o ajuste das soluções foi feito com o auxílio de um pHmetro e de soluções de ácido clorídrico (0,05 M) e hidróxido de sódio (0,05 M); a última variável estudada foi o efeito da concentração inicial de BPA, nas concentrações de 5, 10 e 20 mg L⁻¹.

Avaliou-se também o efeito da fotólise em um experimento realizado sem a presença de catalisador, para verificar se a fotocatalise é realmente mais eficiente, conduzido nas mesmas condições dos primeiros testes de fotocatalise, ou seja, pH 7 e 20 mg L⁻¹ de BPA em água ultrapura; a quantificação foi realizada com o auxílio do HPLC.

A adsorção, teste sem a presença da radiação ultravioleta, foi realizada para garantir que o BPA seria degradado, e não adsorvido na superfície das esferas. O mesmo volume de solução de BPA e massa de catalisador utilizados nos demais experimentos foram adicionados a um reator agitado e coberto por papel alumínio. O tempo total de reação foi de 210 minutos, com concentrações de catalisador iguais a 1, 2 e 20 g L⁻¹ de catalisador imobilizado nas esferas, pH 7 e 20 mg L⁻¹ de BPA em água ultrapura; a quantificação foi realizada com o auxílio do HPLC.

4.2.3.2 Degradação de BPA em diferentes matrizes

Considerando que em uma matriz real de água existem muitas substâncias que podem atuar como interferentes, foi realizado um estudo para avaliar a degradação do BPA em diferentes matrizes, tais como água do rio, água do poço e água da rede de abastecimento (torneira). Os testes foram realizados nas condições ótimas de operação encontradas nos experimentos previamente realizados (1g L⁻¹ TiO₂ e pH 7). Foram utilizados 100 mL de solução de BPA (20 mg L⁻¹) e 2,4 gramas

de esferas de catalisador, que foram agitados intermitentemente do início ao fim da reação, totalizando um tempo igual a 210 minutos, sendo coletadas alíquotas antes do início do experimento e em 180 e 210 minutos.

4.2.4 Avaliação da eficiência das esferas de catalisador imobilizado após reutilização

A eficiência da reutilização das esferas de catalisador também foi estudada, por meio da avaliação da degradação de BPA em três ciclos consecutivos sob as condições otimizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR

A formação das esferas de TiO_2 imobilizado em alginato se deu mediante a metodologia já descrita, onde foram produzidas três soluções de alginato de sódio (2% m/v) e em cada uma delas a quantidade necessária de TiO_2 para que se obtivessem concentrações iguais a 1, 2 e 20 g L^{-1} . As esferas obtidas tinham coloração branca (quanto maior a concentração, mais branca a esfera era), aspecto gelatinoso e diâmetro de aproximadamente dois milímetros, como mostrado na figura 13, onde é possível observar duas esferas de TiO_2 imobilizado em alginato mensuradas por uma escala de medida em centímetros.



Figura 13 - Esferas de TiO_2 imobilizado em alginato

A solução de alginato foi preparada com aproximadamente um dia de antecedência da imobilização, já que o mesmo demora a se solubilizar em água. O processo de imobilização levou em torno de duas horas para cada uma das três soluções de alginato contendo TiO_2 . Após a imobilização, as esferas ficaram aproximadamente duas horas armazenadas na solução de CaCl_2 (2% m/v) para que se consolidassem. Foram então lavadas por cinco vezes e armazenadas em água ultrapura para a hidratação das mesmas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS COM E SEM A PRESENÇA DE TiO₂

A caracterização das esferas foi realizada em parceria com a Universidade Estadual de Ponta Grossa e os dados apresentados foram disponibilizados por eles. A caracterização das esferas foi feita por FTIR e os espectros resultantes estão dispostos na figura 14.

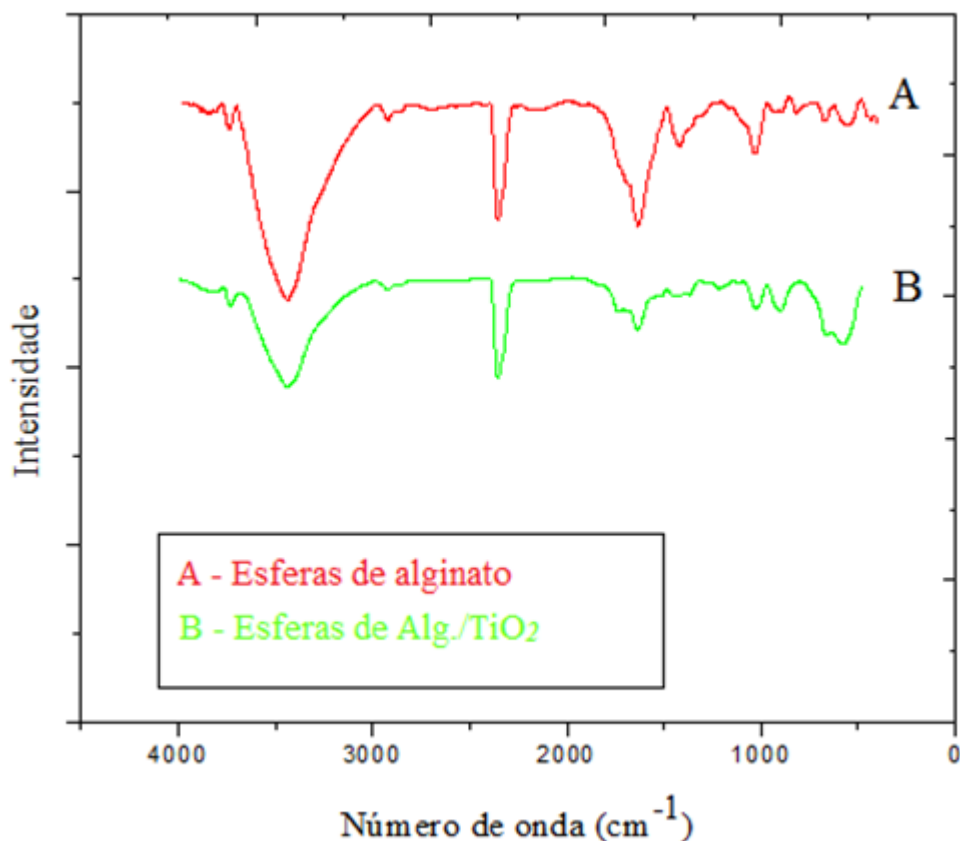


Figura 14 - Espectro de IR das esferas de alginato (A) e das esferas de TiO₂ imobilizado em alginato (B)

O espectro A representa as esferas de alginato, os picos representados no espectro são as ligações características do alginato; dessa maneira pode-se reconhecê-lo por essa técnica. O espectro B refere-se às esferas de alginato com TiO₂ imobilizado, onde se observam as ligações características do alginato e também uma banda maior na região entre 500-1250 cm⁻¹, que é exatamente a faixa característica do TiO₂, como apresentado por Koseira (2017) em seu estudo. Dessa forma, concluiu-se que o catalisador estava imobilizado nas esferas de alginato e pôde-se, então, dar continuidade aos testes de degradação de BPA.

5.3 DEGRADAÇÃO DO BPA

A técnica de HPLC foi utilizada para monitorar a degradação do BPA, e por meio dos resultados obtidos pela aplicação técnica foi possível investigar a cinética de cada reação.

Para a determinação da concentração do BPA, foi construída uma curva analítica, mostrada na figura 15, com concentrações variando de 0,1 a 20 mg L⁻¹.

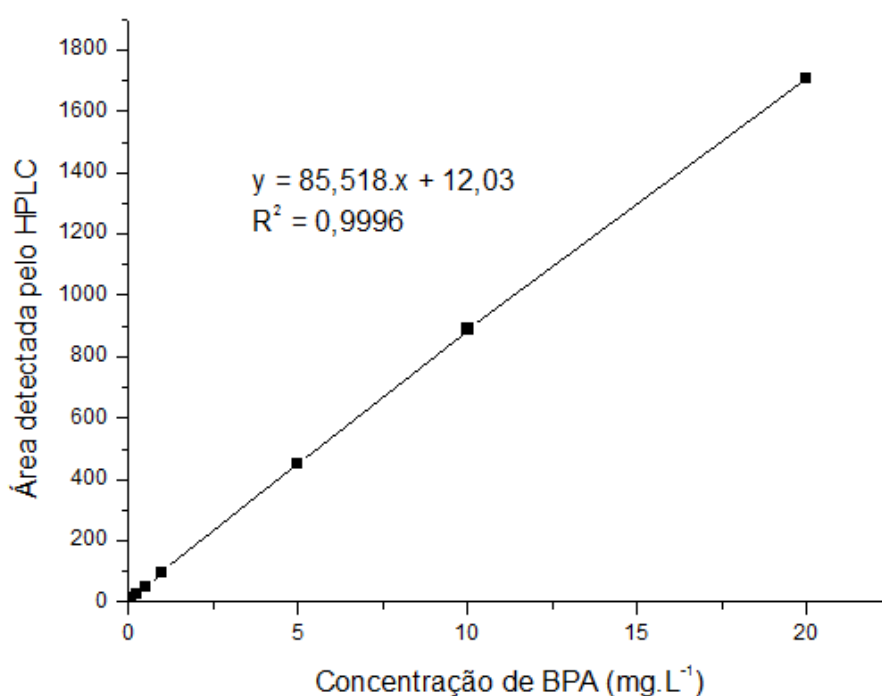


Figura 15 - Curva de calibração para o Bisfenol A

A aproximação linear da curva gerou a equação da reta exposta na figura e apresentou um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,9996, indicando mínima dispersão dos pontos experimentais e, assim, confiabilidade dos dados obtidos pelas análises no HPLC. A precisão das medidas foi avaliada por meio do desvio padrão relativo (RSD), sendo este menor que 2,05%, demonstrando a precisão das medidas. O limite de quantificação, definido como a menor concentração que pode ser determinada sob as condições avaliadas, foi definido como 0,1 mg L⁻¹, sendo este a menor concentração dos padrões que compõem a curva de calibração.

A velocidade média de uma reação pode ser definida a partir do cálculo envolvendo a concentração inicial e final e o tempo de reação (CARVALHO, 2010).

Assim, para a avaliação da velocidade média de degradação do BPA a seguinte fórmula foi utilizada:

A fórmula empregada no cálculo é a seguinte:

$$vm = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (4)$$

$$vm = C \Delta t$$

Onde: vm é a velocidade média da reação, ΔC variação da concentração e Δt variação do tempo.

5.3.1 Degradação do BPA em água ultrapura

A possível adsorção de moléculas na superfície das esferas foi o parâmetro inicialmente avaliado no presente trabalho. A concentração de BPA nas amostras foi avaliada com o HPLC, após a realização do experimento sem iluminação UV com a utilização de esferas contendo 1, 2 e 20 g L⁻¹. Para as três concentrações, a variação de BPA nas soluções após o tempo preestabelecido de reação foi insignificante em todos os testes; assim, foi constatado que a adsorção de BPA nas esferas de catalisador imobilizado não seria um fator de interferência.

A influência da concentração de TiO₂ imobilizado nas esferas de alginato na degradação de BPA foi avaliada, como descrito na metodologia, e os parâmetros pH 7 e concentração de BPA de 20 mgL⁻¹ mantiveram-se constantes. Os resultados obtidos, expressos como percentual de degradação de BPA, são apresentados na tabela 2 e observam-se na tabela 16 as concentrações de BPA obtidas pelo mesmo experimento.

Tabela 2 - Degradação de BPA por fotocatalise com diferentes concentrações de TiO_2 imobilizado em alginato, em pH 7 e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA

% de BPA degradado			
Tempo (minutos)	% de BPA degradado utilizando-se esferas de 20 g L^{-1} de TiO_2	% de BPA degradado utilizando-se esferas de 2 g L^{-1} de TiO_2	% de BPA degradado utilizando-se esferas de 1 g L^{-1} de TiO_2
5	11,96	10,95	12,77
10	16,73	19,48	23,39
15	24,79	28,21	32,21
30	42,69	51,88	56,18
45	59,68	67,99	71,55
60	71,38	78,35	80,44
90	85,97	91,03	91,89
120	93,60	96,59	97,14
180	>99,5	>99,5	>99,5
210	>99,5	>99,5	>99,5

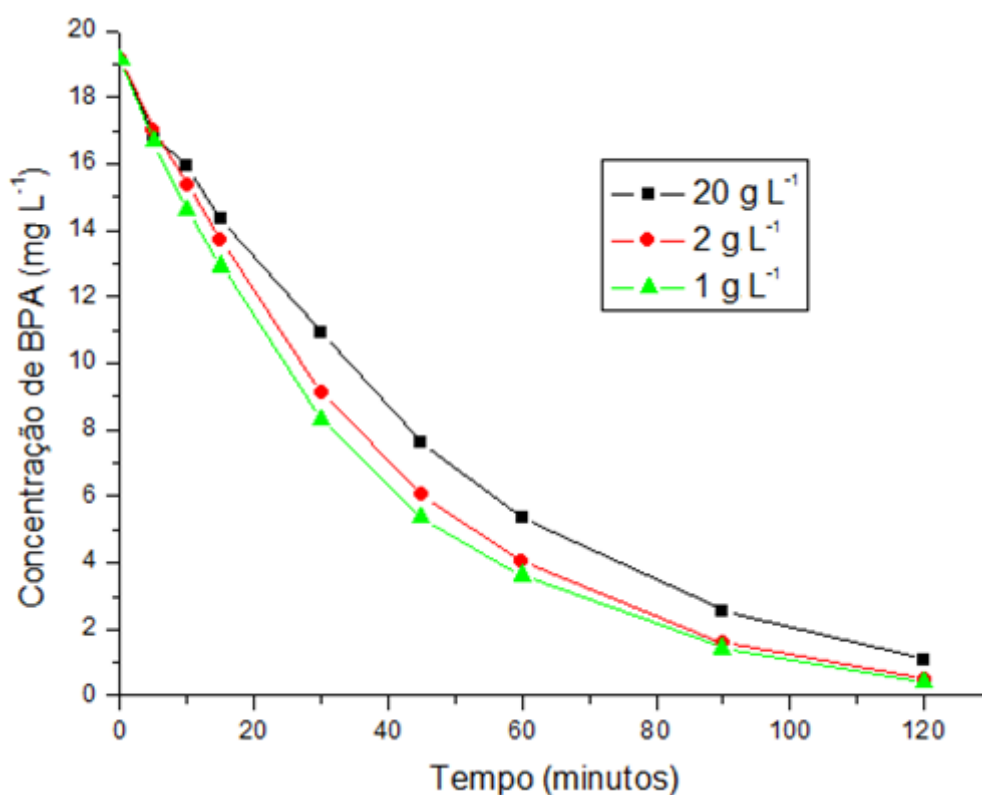


Figura 16 - Concentração de BPA após degradação por fotocatalise com diferentes concentrações de TiO_2 , em pH 7 e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA

Analisando a cinética de degradação do BPA, é possível observar que as três concentrações tiveram um comportamento muito parecido; no entanto, as esferas de concentração igual a 1 g L^{-1} tiveram um melhor aproveitamento se comparado às outras duas, fato observado a partir da terceira alíquota. A quantidade de esferas presentes em cada teste foi de 2,4 g para os 100 mL de solução de 20 mg L^{-1} de BPA. A mesma massa pesada para cada um dos testes não é garantia de possuir o mesmo número de esferas, pois como a concentração de TiO_2 é diferente, a densidade das esferas, de distintas concentrações, também é diferente. Este fato influencia na superfície de contato do catalisador com a solução de BPA; sendo assim, o experimento de 20 g L^{-1} apresenta menos esferas e menor superfície de contato do que os outros dois tipos. Analisando o intervalo de 0 a 120 minutos, obtém-se a velocidade média da reação para as esferas de 1, 2 e 20 g L^{-1} de TiO_2 imobilizado, respectivamente, como 2,60, 2,59 e $2,51 \text{ gL}^{-1}\text{s}^{-1}$. A partir disso, as esferas contendo 1 g L^{-1} de TiO_2 foram selecionadas para os estudos posteriores.

O pH é um dos fatores que pode ter grande influência em muitos processos fotocatalíticos. Assim, o efeito do pH na degradação de BPA em soluções aquosas por fotocatalise foi também avaliado utilizando a concentração de TiO_2 de 1 g L^{-1} , concentração de BPA de 20 mg L^{-1} , e a variação de pH em 5, 7 e 9. Os resultados estão apresentados na tabela 3, em porcentagem de BPA degradado em cada um dos pHs avaliados.

Tabela 3 - Fotocatálise de BPA realizada em diferentes pHs, com utilização de esferas de concentração de TiO_2 igual a 1 g L^{-1} e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA

Tempo (minutos)	BPA degradado em pH 5 (%)	BPA degradado em pH 7 (%)	BPA degradado em pH 9 (%)
5	17,5	12,77	15,70
10	23,7	23,39	28,50
15	31,1	32,21	37,17
30	51,2	56,18	54,78
45	65,2	71,55	66,58
60	75,6	80,44	73,10
90	88,2	91,89	83,50
120	94,7	97,14	90,83
180	>99,5	>99,5	97,88
210	>99,5	>99,5	>99,5

Os resultados obtidos indicam que os pHs avaliados não influenciaram significativamente nas porcentagens de degradação de BPA por fotocatalise. A partir deles, obteve-se a figura 17.

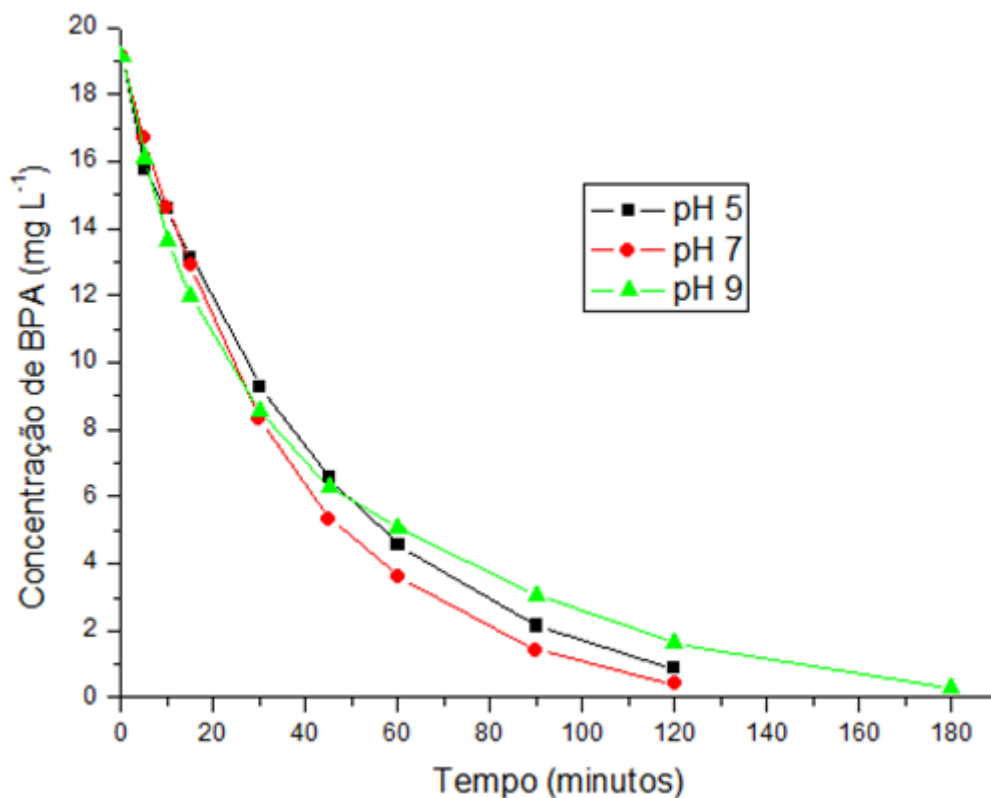


Figura 17 - Fotocatálise de BPA em diferentes pHs com a utilização de esferas com concentrações iguais a 1 g L⁻¹ de TiO₂ e solução contendo 20 mg L⁻¹ de BPA

A figura evidencia que as cinéticas de redução da concentração de BPA em solução em diferentes pHs são semelhantes. Entretanto, após o tempo de 180 minutos para os pHs 5 e 7, as concentrações de BPA obtidas encontravam-se abaixo do limite de quantificação (0,1 mg L⁻¹), indicando degradação superior a 99,5%. Analisando o intervalo de 0 a 120 minutos, para pH 5 e 7 e o intervalo de 0 a 180 minutos para o pH 9, obtém-se a velocidade média da reação de degradação do BPA, respectivamente, como 2,54, 2,60 e 1,75 gL⁻¹s⁻¹. Para os estudos posteriores o pH 7 foi selecionado, uma vez que é o pH mais próximo do valor encontrado para a água destinada ao abastecimento público.

Verificam-se, no entanto, diferentes velocidades de degradação até aproximadamente 50 minutos de reação, sendo, depois desse ponto, visível a relação constante entre tempo e concentração de BPA. Antes desse ponto, o pH

ideal poderia ser outro, de acordo com o interesse do pesquisador; caso o interesse fosse a aplicação de um procedimento que atingisse maior degradação de BPA em tempo inferior a 30 minutos, o pH escolhido seria igual a 9, uma vez que a cinética correspondente a este mostra-se mais eficiente.

No terceiro experimento foi estudada a concentração de BPA para avaliar se a fotodegradação é eficaz com diferentes concentrações deste contaminante. Uma vez que os valores de BPA encontrados na água estão na casa de pico ou microgramas, as concentrações avaliadas foram de 5, 10 e 20 mg L⁻¹. Os resultados obtidos no teste estão expressos na tabela 4, em função do percentual de degradação de BPA. No gráfico ilustrado na figura 18 estão os valores de concentração obtidos ao longo do experimento.

Tabela 4 - Fotocatálise de BPA realizada em diferentes concentrações de BPA, com utilização de esferas de concentração de TiO₂ igual a 1 g L⁻¹ e pH 7

Tempo (minutos)	Remoção de BPA em solução de 5 mg L⁻¹ de BPA (%)	Remoção de BPA em solução de 10 mg L⁻¹ de BPA (%)	Remoção de BPA em solução de 20 mg L⁻¹ de BPA (%)
5	22,94	17,59	12,77
10	36,41	28,74	23,39
15	47,66	36,94	32,21
30	70,23	60,34	56,18
45	84,69	77,19	71,55
60	92,53	86,79	80,44
90	>98	96,85	91,89
120	>98	>99	97,14
180	>98	>99	>99,5
210	>98	>99	>99,5

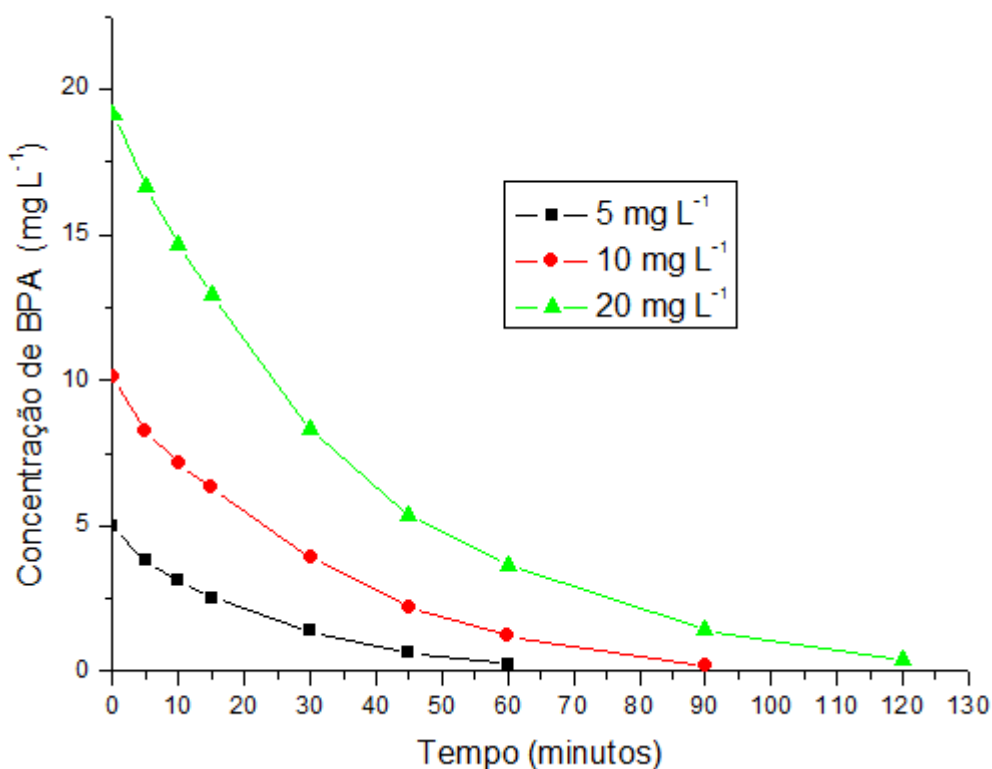


Figura 18 - Fotocatálise de BPA com diferentes concentrações de BPA, com a utilização de esferas com 1 g L⁻¹ de TiO₂ e pH 7

Os dados obtidos nesse experimento evidenciam que 120 minutos de reação é suficiente para degradar o BPA em sua maior concentração em solução. Com 60 minutos de reação, a remoção é de 92,5% quando o procedimento é aplicado à solução de 5 mg L⁻¹ e com 90 minutos a remoção é de 96,8% com a solução de concentração igual a 10 mg L⁻¹. Variando-se a concentração inicial de BPA, com 5, 10 e 20 mg L⁻¹, e mantendo-se o limite de quantificação igual a 0,1 mg L⁻¹, a porcentagem máxima de remoção obtida pela análise realizada com o HPLC é de 98%, 99% e 99,5% respectivamente. Optou-se por realizar os estudos com uma concentração elevada de BPA (20 mg L⁻¹), pois, assim, para concentrações menores de BPA, sabe-se que a fotocatalise será efetiva com tempos reduzidos de exposição à radiação.

As velocidades médias da reação de degradação do BPA foram obtidas para cada uma das concentrações do experimento: sendo para 5 mg L⁻¹ de BPA o intervalo avaliado de 0 a 60 minutos; para 10 mg L⁻¹, de 0 a 90 minutos e para 20 mg L⁻¹, de 0 a 120 minutos, as velocidades calculadas são, respectivamente, 5,25, 3,51 e 2,60 g L⁻¹s⁻¹.

Nas condições ótimas encontradas de pH 7, esferas contendo 1 g L^{-1} de TiO_2 e concentração de BPA de 20 mg L^{-1} , foram obtidos cromatogramas expressos na figura 19.

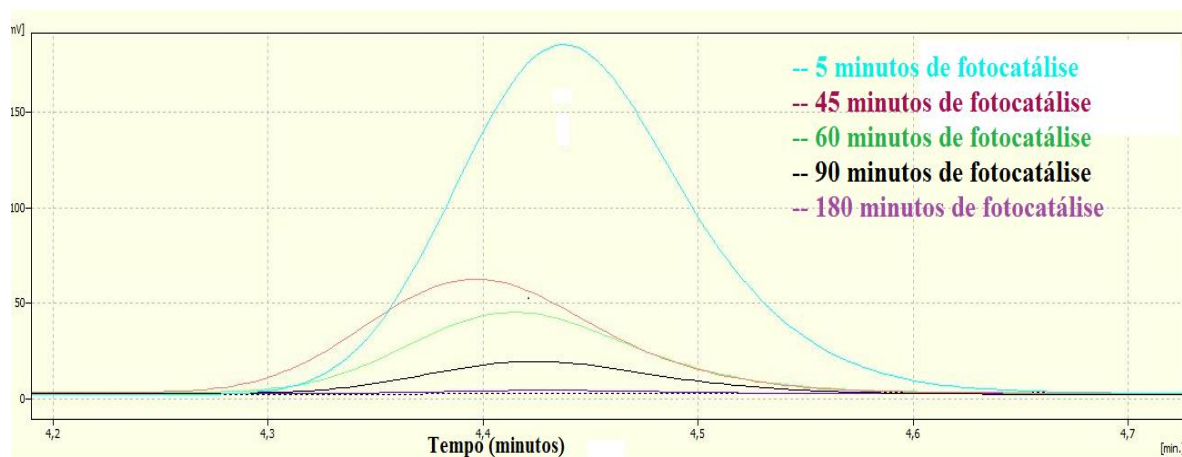


Figura 19 - Cromatogramas obtidos pela análise da degradação de BPA em diferentes tempos de fotocatalise com concentração de 1 g L^{-1} de TiO_2 , em solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA e pH 7

No cromatograma obtido, é possível visualizar que a concentração de BPA sofre grande declínio após 180 minutos de fotocatalise, fato confirmado quando se compara a concentração de BPA da solução inicial e da alíquota retirada aos 180 minutos de reação, que se encontra com o valor abaixo do limite de quantificação ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) indicando, assim, um percentual de degradação acima de 99,5%.

Durante a fotocatalise formam-se intermediários, sendo a maior parte desses intermediários formados e degradados com o passar do tempo de reação. Na figura 20 está expresso o cromatograma, nas condições otimizadas, onde é possível observar os picos de BPA e intermediários com o passar do tempo.

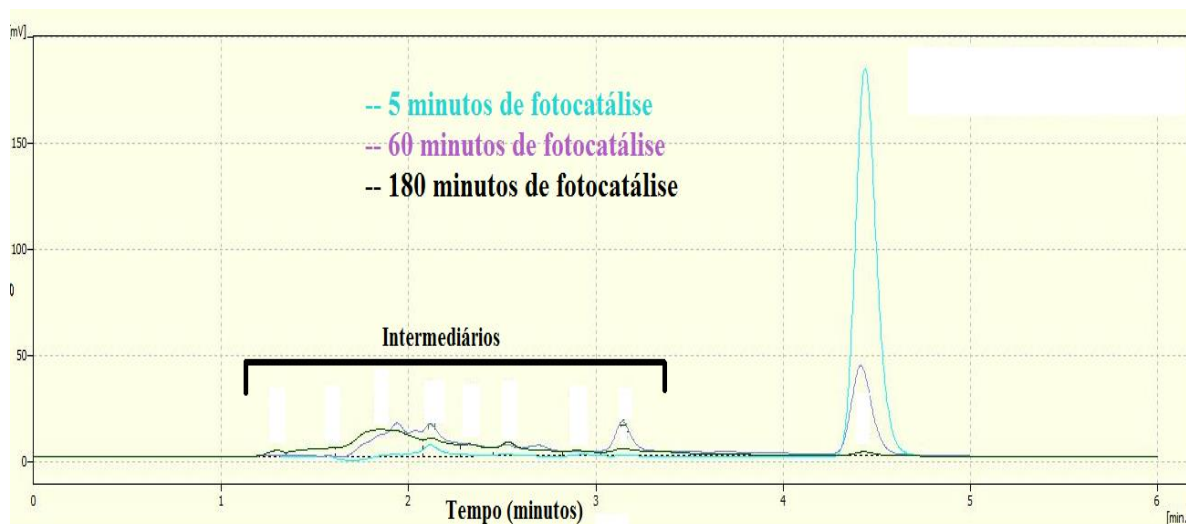


Figura 20 - Degradação de BPA e compostos intermediários após 5, 60 e 180 minutos de fotocatalise, com concentração de TiO_2 igual a 1 g L^{-1} , em solução com 20 mg L^{-1} de BPA e pH 7

Entre os minutos 1 e 4 é possível observar o crescimento e depois um leve decréscimo das linhas; isso significa que os intermediários já estão se formando com 5 minutos de reação, e nos 180 minutos os mesmos já iniciam o processo de degradação. Por esse motivo, se avaliado em um tempo superior aos 210 minutos de reação, espera-se que os intermediários sejam parcial ou totalmente degradados, não sendo possível, no entanto, afirmar algo sem maiores estudos sobre os mesmos.

Avaliou-se também o efeito da fotólise, experimento realizado sem a presença de catalisador, que fornece os dados de degradação do BPA somente com a ação da radiação ultravioleta artificial. Os dados obtidos na fotólise estão expressos na tabela 5 onde estão lado a lado aos dados obtidos na fotocatalise. Os parâmetros utilizados no teste de fotólise foram otimizados anteriormente (1 g L^{-1} de TiO_2 imobilizado, pH 7 e solução de 20 mg L^{-1} de BPA).

Tabela 5 – Degradação de BPA por fotólise e fotocatalise com esferas de concentração igual a $1 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, pH 7 e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA

Tempo (minutos)	% de BPA degradado por fotólise	% de BPA degradado por fotocatalise utilizando-se esferas de 1 g L^{-1} de TiO_2
5	10,03	12,77
10	18,06	23,39
15	26,17	32,21
30	47,56	56,18
45	64,64	71,55
60	75,56	80,44
90	88,97	91,89
120	95,29	97,14
180	>99,5	>99,5
210	>99,5	>99,5

Os resultados obtidos demonstram que a eficiência de degradação de BPA por fotólise e fotocatalise é muito parecida: após 120 minutos a porcentagem de degradação é igual a 95,29% e 97,14% para fotólise e fotocatalise respectivamente. A cinética de degradação está disposta na figura 21.

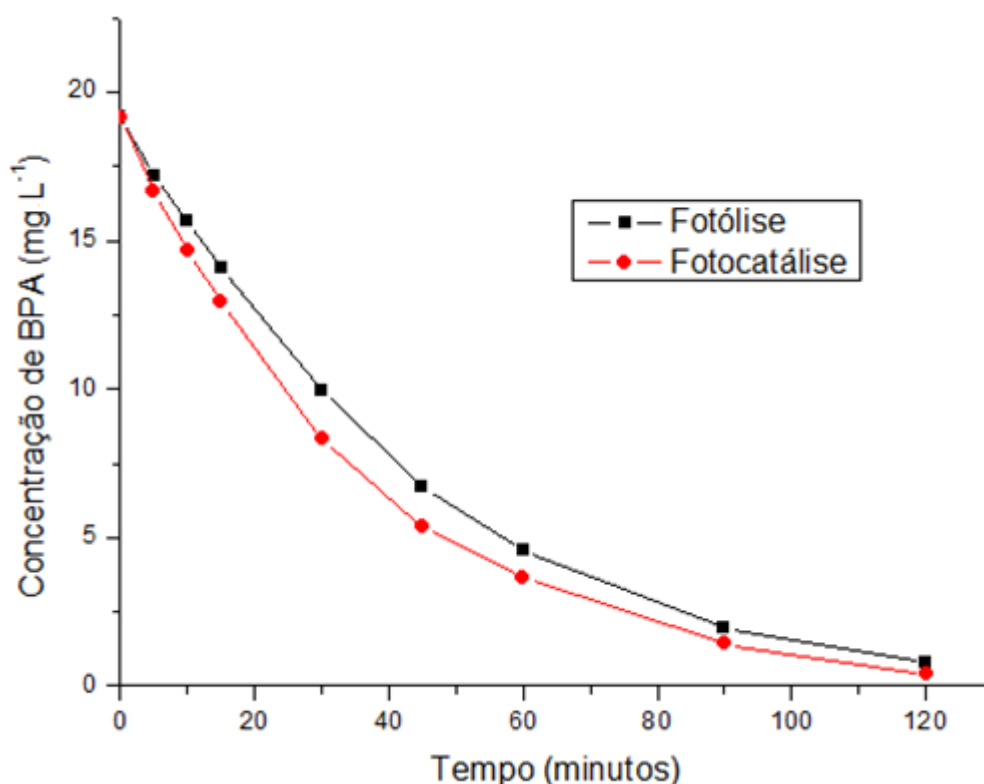


Figura 21 - Comparação da concentração de BPA após fotólise e fotocatalise com esferas contendo 1 g L^{-1} de TiO_2 , em pH 7 e solução contendo 20 mg L^{-1} de BPA

É possível observar que a redução na concentração de BPA com fotocatalise é levemente maior se comparada à degradação por fotólise. Contudo, após 120 minutos de exposição à radiação pode-se dizer que, nas condições avaliadas, não houve diferença significativa entre os dois processos, sendo a fotólise uma alternativa para degradação de BPA em soluções aquosas. Dentro do intervalo estudado, as velocidades médias da reação de degradação do BPA da fotólise e da fotocatalise são, respectivamente, $2,55$ e $2,60 \text{ gL}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A adsorção também foi considerada nesse estudo, para ter certeza de que a redução de BPA apresentada nos cromatogramas não fosse ação da adsorção do mesmo nas esferas de alginato com o TiO_2 imobilizado. Esse experimento foi feito com 1 g L^{-1} de TiO_2 , pH 7 e 20 mg L^{-1} de BPA e, para garantir que a luz do laboratório não influenciasse no teste, o reator foi envolto por papel alumínio durante todo o período de reação. As alíquotas foram analisadas no HPLC e a concentração de BPA manteve-se constante em todos os pontos averiguados (de 5 a 210 minutos). Os dados não estão apresentados aqui por não expressarem nenhum desvio do cromatograma de 5 minutos de fotocatalise demonstrado na figura 20.

5.3.2 Degradação de BPA em diferentes matrizes

Verificou-se também a eficiência da remoção do BPA em matrizes de diferentes origens, avaliando-se a mesma em água de rio, água de poço e água coletada da rede de abastecimento (torneira). Soluções contendo 20 mg L^{-1} de BPA foram preparadas nas diferentes matrizes e submetidas às condições ótimas obtidas nos experimentos precedentes (1 g L^{-1} de catalisador imobilizado e $\text{pH } 7$). Os resultados comparados com fotocatalise realizada sob as mesmas condições com BPA em água ultrapura estão ilustrados na figura 22.

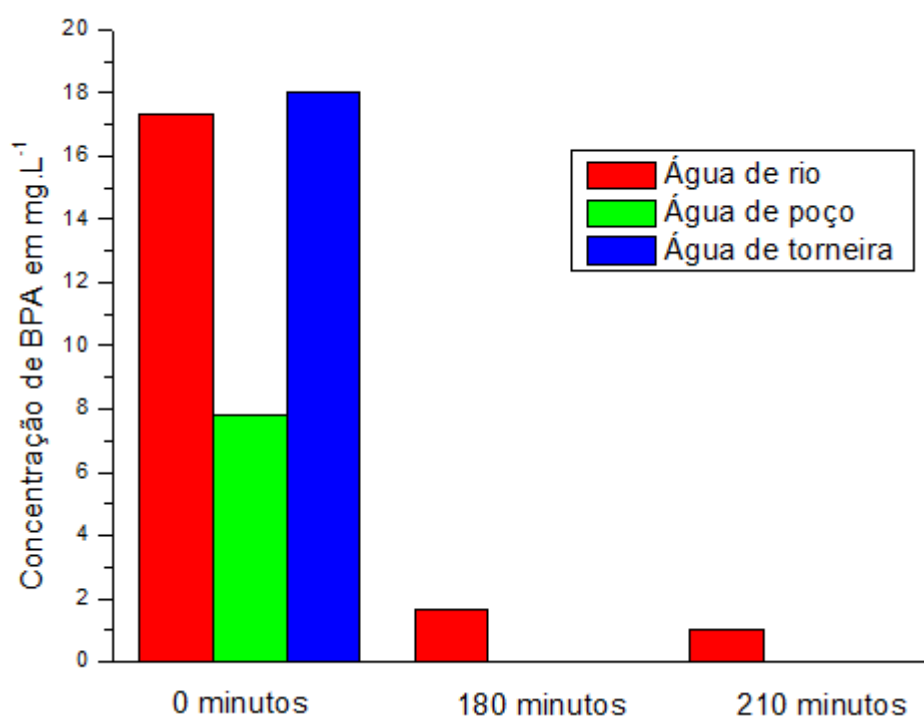


Figura 22 - Concentração de BPA em diferentes matrizes submetidas a fotocatalise com esferas contendo 1 g L^{-1} de TiO_2 , $\text{pH } 7$, após 0, 180 e 210 minutos de reação

Os resultados alcançados refletem uma boa eficiência da remoção de BPA para todas as matrizes avaliadas, pois foi maior que 90% nas amostras para todas as matrizes avaliadas. As águas de poço e de abastecimento apresentaram degradação de BPA superior a 99,5% a partir de 180 minutos de reação; por isso, suas concentrações correspondentes não estão indicadas na figura 22.

É possível encontrar uma variação na concentração de BPA na solução preparada com água de poço, quando comparada às soluções de água de rio e de

água de abastecimento. Todas as soluções foram preparadas de modo a conter a concentração inicial de aproximadamente 20 mg L⁻¹ de BPA; entretanto, mesmo antes de o processo de fotocatalise ser iniciado, a concentração de BPA na água de poço foi reduzida para aproximadamente 8 mg L⁻¹, indicando que compostos naturalmente presentes nestas amostras poderiam estar contribuindo para a degradação do BPA.

Neste caso, o fato pode ser atribuído à presença de interferentes oxidantes na água de poço, causando uma rápida degradação do xenoestrogênio analisado como citado por CETESB (2017), ou à presença de zeólitos naturais a águas subterrâneas. Braga e Morgon (2007) citam em sua obra as características de adsorção de zeólitos que, com seus poros de cerca de 5 Å de diâmetro, funcionam como “peneiras moleculares”, capazes de limpar processos de produção.

5.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS ESFERAS DE CATALISADOR IMOBILIZADO APÓS REUTILIZAÇÃO

O teste de reutilização das esferas de alginato com o TiO₂ imobilizado foi realizado nas condições otimizadas previamente, 1 gL⁻¹ de TiO₂, pH 7 e 20 mg L⁻¹ de BPA, e o tempo de reação total foi de 210 minutos. Foi possível realizar três ciclos com as mesmas esferas, sendo a concentração inicial real de BPA de 19,84 mg L⁻¹. Nos dois primeiros ciclos, a partir de 180 minutos não foi possível expressar o valor de concentração, pois as mesmas encontravam-se abaixo do limite de quantificação (0,1 mg L⁻¹), o que significa dizer que a degradação foi superior a 99,5%; o terceiro ciclo já não foi tão efetivo quanto os anteriores: as concentrações de BPA encontradas em 180 e 210 minutos foram de 0,65 e 0,29 mg L⁻¹, respectivamente, ou seja, a degradação foi de 98,5% no final da reação.

Após os três ciclos houve a desestabilização das esferas e liberação de material particulado e TiO₂ na solução durante as fotocatalises, inviabilizando a sua utilização em mais ciclos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao utilizar a determinação de BPA por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), este estudo otimizou as condições ótimas para degradação do BPA na aplicação da fotocatalise heterogênea com esfera de alginato com TiO_2 imobilizado; essas foram: concentração do catalisador igual a 1g L^{-1} , pH 7 e concentração inicial de BPA de 20 mg L^{-1} .

A avaliação inicial em relação a possível adsorção de BPA sobre as esferas de catalisador imobilizado evidenciou que não houve alteração significativa da concentração do composto, após a realização do procedimento sem a presença de iluminação UV. Os procedimentos de fotólise e fotocatalise, apesar de apresentarem resultados similares, diferenciaram-se pela cinética de degradação levemente mais rápida para o processo de fotocatalise. Na fotocatalise, a remoção de BPA foi de 97,14% com tempo de exposição igual a 120 minutos. A degradação de BPA por fotólise pode ser também uma alternativa promissora, pois nas condições ótimas foi possível remover aproximadamente 99,5% de BPA, no entanto com um tempo de reação de 180 minutos. Estudos complementares são necessários para avaliar os intermediários gerados, bem como a sua degradação.

Evidenciou-se, também, que substâncias presentes em águas naturais podem alterar a eficiência do procedimento fotocatalítico. No entanto, o processo funcionou bem nas matrizes analisadas, pois a degradação foi maior que 90% em todas elas.

Conforme os dados obtidos, ainda, salientou-se que para que a integridade das esferas utilizadas na fotodegradação de BPA não seja afetada, a sua reutilização não deve ultrapassar três ciclos. Para aumentar o número de ciclos aplicáveis das esferas de TiO_2 imobilizado em alginato, devem ser conduzidos estudos sobre o procedimento de obtenção das esferas, que pode sofrer alterações como, por exemplo, a possível adição de um agente reticulante como o glutaraldeído, aumentando assim sua vida útil e reduzindo gastos com produção e com a obtenção de TiO_2 .

Ao analisar estas alternativas, o presente trabalho visou contribuir para a manutenção de um meio ambiente saudável, ressaltando a importância de mais estudos na área de contaminantes emergentes e sua ação em organismos vivos,

bem como a necessidade de legislações específicas sobre a degradação ou substituição desses compostos.

REFERÊNCIAS

ABRE; FGV. Estudo macroeconômico da embalagem. **ABRE**, São Paulo, p.1-10, fev. 2017. Disponível em: <www.abre.org.br>. Acesso em: 25 abr. 2017.

ANDRADE, Fabrício Vieira de. **Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso**. 2015. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

ANVISA. Resolução - RDC nº 41, de 16 de setembro de 2011: Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências. Brasília, p.1, set. 2011.

ÁVILA, María Guadalupe Cortez et al. Actividad enzimática de xilanasas inmovilizadas en perlas de alginato de sodio en la hidrogenación de citral en medio líquido. **Acta Universitaria**, Guanajuato, México, v. 26, n. 1, p.48-55, fev. 2016.

BERNARDO, Paulo Eduardo Masselli et al. Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade: uma revisão. **Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 74, n. 1, p.1-11, mar. 2015.

BRAGA Atualpa A. C.; MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, Jan./Feb. 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000100030>.

BRANDT, Emanuel M. F. et al. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. **Elsevier**, Belo Horizonte, v. 128, p.718-726, out. 2013.

CAMPOS, Maria Lúcia A. M. et al. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. **Química Nova**, Florianópolis, v. 24, n. 2, p.257-261, ago. 2001.

CARVALHO, Fabiano de. **Química Geral**. Santa Teresa: IFES, 2010.

CETESB. **Oxidantes e peróxidos orgânicos**. Disponível em: <<http://emergenciasquimicas.cetesb.sp.gov.br/aspectos-gerais/perigos-associados-as-substancias-quimicas/oxidantes-e-perioxido-organicos/>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

CHIANG, Ken et al. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂. **Elsevier**, Singapura, p.225-237, nov. 2003.

CHUST, Rafael B. Introdução à cromatografia líquida (HPLC). **Boletim SPQ**, n. 39, p. 43-53, mar. 1990.

EUROPEAN Commission. **Opinion of the Scientific Committee on Food on Bisphenol A**. Bruxelas, Bélgica: 2002. 22 p

GALINDO, Heitor Vitor Chaves et al. Identificação de contaminantes emergentes em reservatórios de água para abastecimento humano: estudo de caso: reservatório de Taquara - Caruape-PE. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 32, 2012, Bento Gonçalves, RS. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2012_TN_STO_167_969_19806.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2017.

GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, Campinas, v. 30, n. 5, p.695-706, fev. 2007.

GOLOUBKOVA, Tatiana; SPRITZER, Poli Mara. Xenoestrogênios: o Exemplo do Bisfenol-A. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, Porto Alegre, v. 44, n. 4, p.323-330, ago. 2000.

GOMBOTZ, Wayne R; WEE, Siowfong. Protein release from alginate matrices. **Elsevier**, Seattle, USA, v. 31, n. 3, p.267-285, maio 1998.

GÓMEZ, Luisa F.; SARRIA, Victor M. Fotodegradación heterogénea de bisfenol A en água con dióxido de titânio. **Química Nova**, Bogotá, v. 32, n. 5, p.1164-1169, maio 2009.

HIGA, Felipe Massahiro. Contaminante emergente é grave ameaça presente na água tratada. **Instituto de Química**, São Paulo, p.1-3, maio 2013.

KIDD, Karen A. et al. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. **The National Academy Of Sciences Of The Usa**, Minneapolis, v. 104, n. 21, p.1-11, mar. 2007.

KONDRAKOV, A. O. et al. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study. **Elsevier**, Karlsruhe-Alemanha, v. 160, p.106-114, maio 2014.

KOSERA, Vitor Sena. **Estudo da degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

KRISHNAN A. V. et al. Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. **Endocrinology**, v. 132, n. 6, p.2279-2286, jun. 1993.

LANÇAS, Fernando M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”. **Scientia Chromatographica**, São Carlos, v. 1, n. 2, p.1-27, fev. 2009.

LIU, Yun-guo et al. Photoreduction of Cr(VI) from acidic aqueous solution using TiO₂-impregnated glutaraldehyde-crosslinked alginate beads and the effects of Fe(III) ions. **Elsevier**, Changsha-China, v. 226, p.131-139, abr. 2013.

MANASSERO, Agustina; ALFANO, Orlando M.; SATUF, María L. Degradación fotocatalítica de bisfenol A: comparación de eficiencias de catalizadores de dióxido de titânio. Santa Fe - Argentina, p.1-9, nov. 2012.

MARINHO, Belisa Alcântara. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea e dos processos fenton para degradação de micropoluentes em águas residuárias (esgoto tratado)**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MICHAŁOWICZ, Jaromir. Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. **Elsevier**, Łódź-Polônia, v. 37, n. 0, p.738-759, fev. 2014.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 1, p.69-72, jul. 1997.

OHNO, Teruhisa et al. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal Of Catalysis**, Osaka-Japão, v. 203, n. 0, p.82-87, jun. 2001.

OTERO, Cleber Sanfelici; CARVALHO, Marilza Simonetti de. Bisfenol-A e os efeitos da substância no desenvolvimento humano: a violação oculta dos direitos da personalidade na transparência e resistência do plástico. **Publica Direto**, p.1-21, ago. 2013.

PAULA, Haroldo C. B. de et al. Esferas (Beads) de Alginato como Agente Encapsulante de Óleo de Croton zehntneri Pax et Hoffm. **Polímeros: Ciência e Tecnologia: Ciência e Tecnologia**, Fortaleza, jan. 2010.

PELLEGRINO, Luciana. Embalagem. **Abre**, São Paulo, p.1-3, fev. 2016.

PESCARA, Igor Cardoso. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PLASTICS TECHNOLOGY. **Polycarbonate**. 2005. Disponível em: <<http://www.ptonline.com/articles/no-4---polycarbonate>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RIBEIRO, P. C. et al. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método pechini. **Revista de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 5, n. 3, p.58-65, dez. 2010.

ROCHA, Alessandra Mello da. **Desenvolvimento de esferas de alginato de cálcio-goma guar para utilização como fase estacionária na purificação de jacalina**. 2014. 2014 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Abc, Santo André, 2014.

ROCHA, Bruno Alves; BARBOSA JÚNIOR, Fernando. Contaminantes emergentes: Bisfenol A e análogos. **Nanocell News**. São Paulo, p. 1-3. out. 2014.

SAAE. Sistemas de Tratamento de Água. Aracruz, v. 1, n. 1, p.1-10, jun. 2006.

SANTOS, Flaviane da Silva. **Estudo da fotodegradação do bisfenol a em solução aquosa via fotólise direta**. 2016. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

SILVA, William Leonardo da. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais**. 2012. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, Campinas, v. 34, n. 4, p.665-680, fev. 2011.

SOUZA, Kely Viviane de; PERALTA-ZAMORA, Patricio; ZAWADZKI, Sônia Faria. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. **Química Nova**, Curitiba, v. 31, n. 5, p.1146-1151, jul. 2008.

SOUZA, Líria Alves de. **Alerta para o uso de plásticos**. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/alerta-para-uso-plasticos.htm>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

TERAN, Francisco. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, Santa Maria, v. 14, n. 3, p.3316-3325, ago. 2014.

VIEIRA, Eny Maria et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p.305-308,1999.

WANG, Rongchang et al. Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR). **Elsevier**, Shanghai, China, v. 169, p.926-932, abr. 2009.

ZABALETA, José Daniel Acevedo. **Proceso fotocatalítico como alternativa para la potabilización de agua**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidad Eafit, Medellín - Colômbia, 2012.

ZACHARAKIS, Andreas. Solar Photocatalytic Degradation of Bisphenol A on Immobilized ZnO or TiO₂. **International Journal Of Photoenergy**, Chania - Greece, p.1-10, jul. 2013.