



# REMOÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE BISFENOL-A POR ADSORÇÃO EM ARGILA EM LEITO FIXO

**Palavras-Chave:** Adsorção, Poluente Emergente e Argilas

**Autoras:**

**Giullia Sborchia (FEQ/UNICAMP)**

**Orientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira (FEQ/UNICAMP)**

**Co-orientadora: Ma. Marina Barbosa de Farias (FEQ/UNICAMP)**

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações acerca do tratamento de efluentes industriais é a presença de contaminantes emergentes, que podem ser encontrados mesmo em águas tratadas. Um notável contaminante emergente é o Bisfenol A (BPA), monômero sintético empregado majoritariamente na síntese de plásticos policarbonatos e resinas epóxi, utilizados em embalagens de alimentos e bebidas. No organismo, o BPA tem potencial caráter carcinogênico e desregula os sistemas endócrino e reprodutor (BERNARDO et al., 2015; KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006; RAIMUNDO, 2011).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes tem dificuldade em eliminar componentes em baixa concentração, por isso tratamentos alternativos de polimento são requisitados. A adsorção destaca-se na remoção de contaminantes em baixas concentrações, apresenta bom custo-benefício, rapidez e é de possível aplicação em larga escala. O processo é pautado na interação de um sólido, adsorvente, com um componente que se acumula na sua superfície, o adsorbato (ALI e GUPTA, 2007; DO NASCIMENTO et al., 2014).

As argilas são exemplos de materiais que podem ser amplamente empregados nesses processos, pois além de baixo custo, possuem propriedades relevantes à adsorção, como alta área superficial disponível devido aos poros e certa polaridade que permite troca iônica (ALI e GUPTA, 2007; CRINI, 2006; DO NASCIMENTO et al., 2014). Portanto, este projeto pretende investigar o desempenho e a viabilidade do uso da argila bentonita brasileira, Spectrogel tipo-C, como adsorvente alternativo em sistema de leito fixo. Foram avaliados os efeitos da vazão de alimentação e da concentração inicial de entrada no leito e a modelagem matemática das curvas de ruptura obtidas. Ademais, a argila antes e após o processo de adsorção foi caracterizada e ciclos de adsorção/dessorção foram realizados a fim de estimar o tempo de vida útil da coluna.

## 2. METODOLOGIA

Para a preparação do leito, aproximadamente 3,2 g de argila Spectrogel tipo-C foram depositadas em uma coluna de vidro com dimensões de 10 cm de altura e 0,7 cm de diâmetro. Foram efetuadas lavagens com água até a não detecção da presença da argila no efluente da coluna. Em seguida, uma solução de BPA 0,4 mmol/L foi bombeada de forma ascendente por uma bomba peristáltica. Durante o processo de adsorção, frações da amostra foram coletadas em intervalos fixos de tempo por um coletor de fração FC203 Fraction Collector para análise das concentrações por espectrofotometria UV-vis (Shimadzu 1240, Brazil) em  $\lambda_{\max} = 226$  nm.

### 2.1 Estudo Fluidodinâmico e Avaliação da Concentração Inicial

Foram realizados ensaios de adsorção para avaliação das vazões de 1,0; 0,8 e 0,6 mL/min. A partir da vazão ótima determinada, avaliou-se a concentração inicial visando à análise dos tempos de cada ciclo de adsorção. Os dados obtidos experimentalmente foram empregados às Equações 1, 2, 3, 4 e 5, a fim de mensurar as quantidades removidas, porcentagens de remoção e altura da zona de transferência de massa.

$$q_u = \frac{c_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (1) \quad q_t = \frac{c_0 Q}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (2) \quad ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot H_L \quad (3)$$

$$\%REM_r = \left(\frac{q_u m}{c_0 Q t_r}\right) \cdot 100 \quad (4) \quad \%REM_e = \left(\frac{q_t m}{c_0 Q t_e}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

Em que  $C_0$  é a concentração inicial da solução (mmol/L),  $Q$  é a vazão do sistema (L/h),  $m$  é massa de adsorvente (g),  $C$  é a concentração final da solução na saída do leito (mmol/L),  $t_r$  é o tempo de ruptura (h),  $q_u$  é a quantidade removida até o ponto de ruptura (mmol/g),  $q_e$  a quantidade total removida (mmol/g),  $H_L$  é a altura do leito (cm),  $\%REM_r$  é a porcentagem de remoção no ponto de ruptura e  $\%REM_e$  é a porcentagem de remoção no ponto de exaustão.

### 2.3 Modelagem matemática das curvas de ruptura

Os dados das curvas de ruptura obtidos experimentalmente serão aplicados aos modelos matemáticos convencionais e fenomenológicos descritos a seguir:

$$\begin{array}{lll} \text{Modelo de Thomas (1944)} & \text{Modelo de Yoon-Nelson (1984)} & \text{Modelo de Yan et al. (2001)} \\ \frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th}}{Q}(q_{Th} \cdot m - C_0 \cdot Q \cdot t)}} & \frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(t^* - t)}} & \frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{(Q \cdot t)^a}{b}}; b = \frac{q_Y m}{C_0} \end{array}$$

Em que  $C(t)$  e  $C_0$  são a concentração de soluto na saída e na entrada do leito, respectivamente (mmol/L);  $Q$  é a vazão do fluido (L/h);  $m$  é a massa de adsorvente (g);  $t$  é o tempo de operação;  $t^*$ , é o tempo necessário para reduzir a concentração de soluto em 50% (h);  $K_{Th}$  é a constante cinética de Thomas (L.mmol/h);  $K_{YN}$  é a constante de taxa de velocidade de Yoon e Nelson (1/h);  $q_{Th}$  e  $q_Y$  correspondem às capacidades de adsorção do leito (mmol/g) para o modelo de Thomas e Yan;  $a$  é o parâmetro adimensional do modelo de Yan et al.

$$\begin{array}{ll} \text{Modelo DualSD (2020)} & \text{Modelo ILE (2020)} \\ D_a = u_0 d_p \left( \frac{20}{\varepsilon} \frac{D_m}{u_0 d_p} + \frac{1}{2} \right) & \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{d}{dt} \left( q_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \right) \end{array}$$

Em que  $D_a$  corresponde ao coeficiente de dispersão axial (cm<sup>2</sup>/min),  $u_0$  à velocidade intersticial (cm/min),  $D_m$  à difusividade molecular (cm<sup>2</sup>/min),  $d_p$  ao diâmetro da partícula do adsorvente (cm). O parâmetro  $C$  é a concentração na fase líquida (mg/L) enquanto  $q_{max}$  (mmol/g) e  $K_L$  (L/mmol) são parâmetros da isoterma de Langmuir e  $\varepsilon$  é um parâmetro adimensional.

### 2.4 Caracterização da argila

A caracterização do material antes e após os ensaios de adsorção foi efetuada por meio de análises de difração de raio X (DRX), espectroscopia de infravermelho utilizando a transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio (BET), análises térmicas (TGA/DTG), picnometria de gás hélio e porosimetria de mercúrio.

### 2.5 Análise de ciclos

Para avaliar o potencial de recuperação do adsorvente, foram realizados ciclos de adsorção/dessorção com uma solução eluente de NaOH (0,1mmol/L), operando com a vazão ótima estabelecida no estudo fluidodinâmico. A eficiência da dessorção foi obtida pela Equação 6:

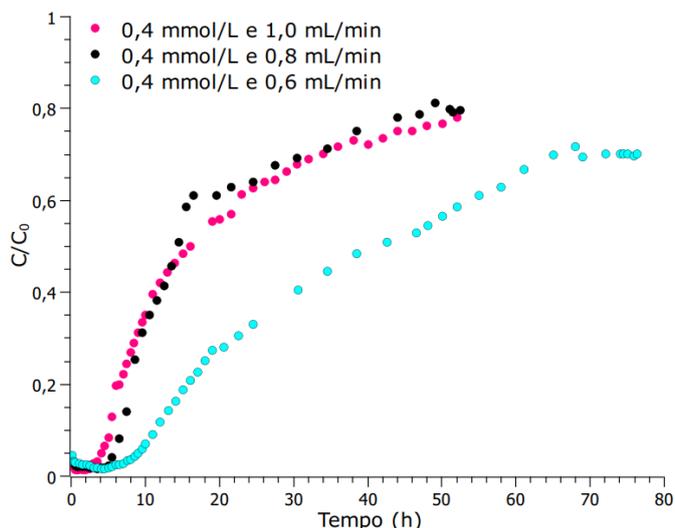
$$q_{el} = \frac{Q}{m} \int_0^t C_{el} dt \quad (6)$$

Em que  $q_{el}$  é quantidade de BPA eluída (mmol/g) e  $C_{el}$  é a concentração de adsorbato após o processo de eluição no tempo  $t$  (mmol/L).

## 1. RESULTADOS

### 3.1 Estudo Fluidodinâmico

As curvas de ruptura e os parâmetros obtidos pelo estudo fluidodinâmico estão expressos na Figura 1 e na Tabela 1. Verificou-se que as vazões de 1,0 e 0,8 mL/min apresentaram baixos tempos de ruptura e exaustão, o que prejudicou o desempenho da coluna, diferente do que ocorre para a vazão de 0,6 mL/min, que apresentou tempos de ruptura e exaustão adequados e melhores taxas de remoção. Além disso, como os valores da ZTM foram próximos para as três vazões, a vazão de 0,6 mL/min foi determinada como a ideal para este processo.



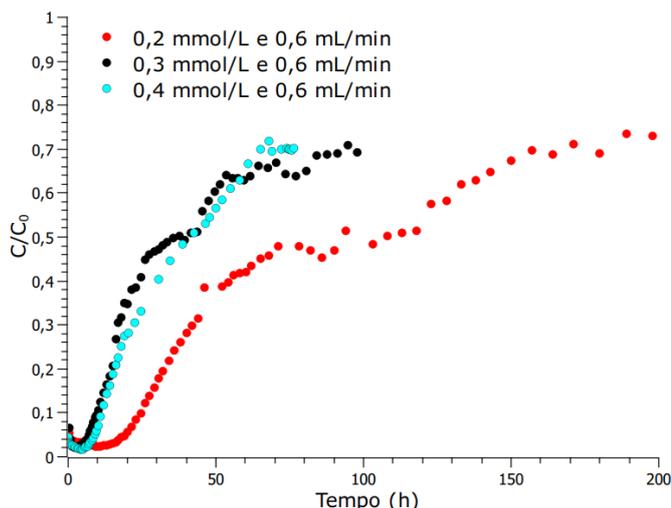
**Fig. 1** - Estudo fluidodinâmico para a concentração de entrada fixa em 0,4 mmol/L variando as vazões de 0,6, 0,8 e 1,0 mL/min.

Vazão mL/min	0,6	0,8	1,0
$q_u$ (mmol/g)	0,04	0,03	0,03
$q_t$ (mmol/g)	0,20	0,14	0,16
%REMr	96,93%	95,25%	94,51%
%REMe	58,03%	44,98%	48,11%
ZTM (cm)	7,99	7,51	8,27
$t_r$	8,91	5,76	4,06
$t_e$	74,06	49,04	46,03

**Tab.1** - Tempos de ruptura e exaustão, quantidades removidas e porcentagem de remoção nos pontos de ruptura e exaustão para o estudo fluidodinâmico.

### 3.2 Estudo da influência da concentração

Conforme descrito na Tabela 2, a %REMr foi maior para a concentração de 0,4 mmol/L, já a maior %REMe foi para a concentração de 0,2 mmol/L. Ademais, a ZTM foi minimizada para a concentração de 0,4, no entanto os tempos de ruptura e exaustão foram maiores para a concentração de 0,2 mmol/L, indicando maior tempo de serviço da coluna em menores concentrações. A Figura 2 contém as curvas de ruptura obtidas neste estudo.



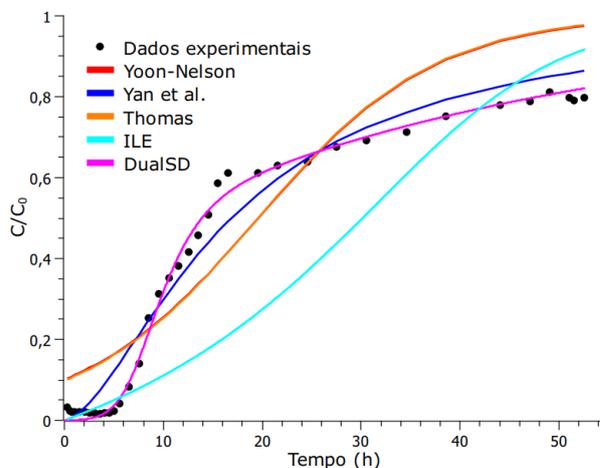
**Fig. 2** - Estudo da influência da concentração fixando a vazão de 0,6 mL/min para as concentrações de 0,2, 0,3 e 0,4 mmol/L.

$C_0$ (mmol/L)	0,2	0,3	0,4
$q_u$ (mmol/g)	0,04	0,02	0,04
$q_t$ (mmol/g)	0,22	0,15	0,2
%REMr	96,10%	94,81%	96,93%
%REMe	59,11%	52,19%	58,03%
ZTM (cm)	8,11	8,51	7,99
$t_r$	19,06	7,174	8,91
$t_e$	164,06	87,56	74,06

**Tab. 2** - Tempos de ruptura e exaustão, quantidades removidas e porcentagem de remoção nos pontos de ruptura e exaustão para análise da influência da concentração

### 3.3 Modelagem Matemática

Para a modelagem matemática, os modelos de Yan et al. e DualSD foram os que melhor descreveram os comportamentos obtidos experimentalmente. O modelo proposto por Yan et al. conseguiu descrever os dados finais para todos os pares vazão concentração. Enquanto o modelo DualSD representou adequadamente tantos os dados finais quanto os dados iniciais para o leito operando em altas vazões, como a de 0,8 e 1,0 mL/min, e maiores concentrações, como 0,3 e 0,4 mmol/L. Ou seja, o modelo DualSD foi o que melhor se ajustou às curvas que obtiveram menores tempos de ruptura, como mostrado na Figura 3. Critérios estatísticos calculados ( $R^2$ , critério de Akaike e Desvio Médio Relativo) (dados não mostrados) corroboram esta afirmação.



**Fig. 3** - Modelagem matemática curva de ruptura 0,4 mmol/L e vazão de 0,8 mL/min

### 3.4 Caracterização da argila

A análise do DRX (Figura 4a) mostra que distâncias interplanares basais para a argila natural e contaminada são próximas e iguais a 16,85 Å e 16,94 Å, respectivamente, sendo valores próximos daqueles verificados para argilas bentoníticas (ANDRADE et al., 2020).

A caracterização dos grupos funcionais por FTIR na Figura 4b também demonstra que o processo de adsorção não altera os grupos funcionais da argila natural, sendo observados picos em 3628  $\text{cm}^{-1}$  e 3636  $\text{cm}^{-1}$ , característicos do estiramento de hidroxilas OH, comportamento apresentado para argilas compostas por minerais montmorilonitas. Ademais, os picos 1043  $\text{cm}^{-1}$  e 1044  $\text{cm}^{-1}$  que ocorrem devido ao estiramento de ligações Si-O e os picos de 520  $\text{cm}^{-1}$  e 462  $\text{cm}^{-1}$  ocasionados por vibrações dos grupo Si-O-Si e Si-O-Al também são característicos de montmorilonitas (ANDRADE, 2020; CANTUARIA, 2014; MADEJOVÁ, 2003; OLIVEIRA, 2018). As imagens obtidas pela MEV caracterizam a morfologia da argila antes (Figura 5a) e após o processo de adsorção (Figura 5b) e denotam a baixa porosidade e relativa rugosidade da argila natural. Após o processo de adsorção, é notável a diminuição da rugosidade superficial.

A análise da curva TG do BPA (Figura 4c3) demonstra a instabilidade do composto em temperaturas próximas a 160°C, temperatura próxima à temperatura de fusão do composto, 156°C (BERNARDO et al., 2015). As curvas DTG (Figura 4c1 e 4c2) permitem observar que para a argila não contaminada, a maior perda de massa ocorre na faixa entre 220 e 500°C e vale cerca de 38,2%. Para a argila contaminada, a região de maximização da perda de massa é aproximadamente a mesma, e vale 40,1%. O sensível aumento da perda de massa para a argila com o BPA em relação a natural pode ser justificado pela degradação do contaminante nesta faixa de temperatura.

A porosimetria de mercúrio retornou os valores de porosidade e demonstra baixa porosidade da argila natural. Mesmo com grandes reduções nos volumes dos mesoporos e microporos após o processo de adsorção, não são suficientes para gerar alterações expressivas na porosidade para a argila natural e com o contaminante. Ademais, a análise por BET denota que a argila é constituída majoritariamente por macroporos, cujos raios dos poros são superiores a 25 nm (IUPAC, 2009). A expressiva diminuição do valor de área superficial específica para a argila com o contaminante demonstra que o processo de adsorção ocorreu majoritariamente nas superfícies da argila natural, o que concorda com as imagens obtidas pela MEV.

A picnometria retorna os valores de densidade real do material ao contabilizar o volume dos poros constituintes da argila. Comparando os valores de densidade aparente para a argila natural e contaminada, temos que a última é sensivelmente menor do que a primeira, pois o volume da argila contaminada é maior do que o volume da argila natural e suas massas são próximas devido à baixa contribuição do BPA nesse quesito.

### 3.5 Ciclos de Adsorção e Dessorção

Os ciclos de adsorção/dessorção foram realizados com o par vazão concentração determinados como ótimos do processo, 0,2 mmol/L e 0,6 mL/min. Uma solução de NaOH 0,1 mmol/L foi utilizada como eluente para dessorção do BPA. Os resultados obtidos para adsorção após o primeiro ciclo de dessorção foram satisfatórios

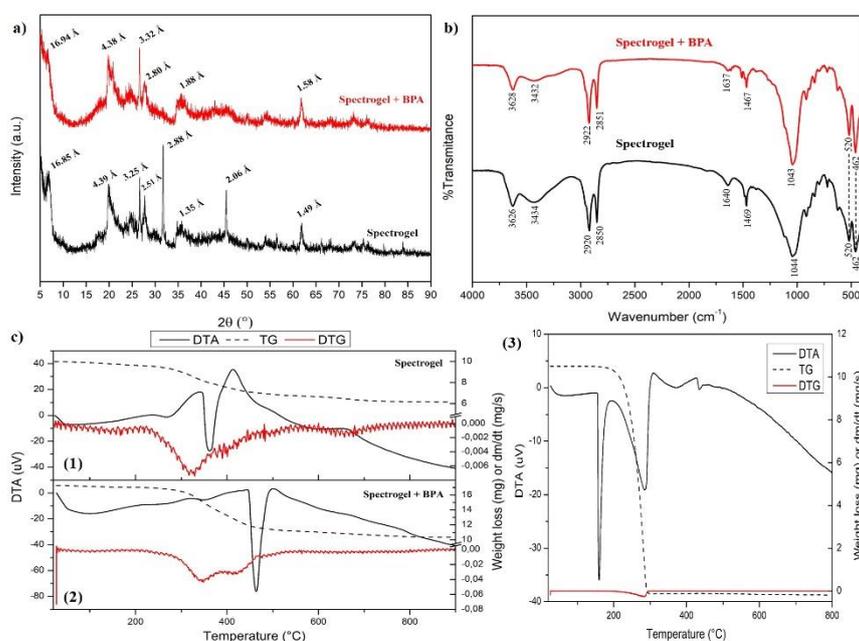


Fig. 4 - a) DRX para Spectrogegel® tipo C natural e contaminada; b) FTIR para Spectrogegel® tipo C natural e contaminada; c) TG/DTG para (1) Spectrogegel® e (2) Spectrogegel® + BPA (DE FARIAS et al., 2021)

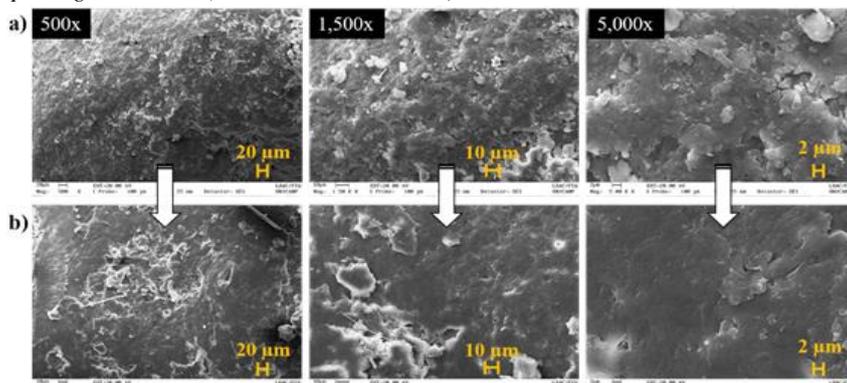


Fig. 5 - Imagens obtidas para argila (a) Spectrogegel® natural e (b) Spectrogegel® contaminada ampliadas 500, 1500 e 5000 vezes (DE FARIAS et al., 2021)

e trouxeram eficiência de eluição em 64,2%. No entanto, os ciclos de regeneração posteriores não foram capazes de recuperar a argila satisfatoriamente. Durante a operação, foi observada expressiva diminuição da vazão do leito, indicando possível empacotamento da coluna que causa resistência à transferência de massa.

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo fluidodinâmico demonstrou que menores vazões, como a de 0,6 mL/min, implicam em melhores taxas de remoção tanto no ponto de ruptura, quanto no ponto de exaustão, além de melhor aproveitamento do potencial adsorptivo da coluna, com tempos de residência no leito adequados. Além disso, o tempo de vida útil da coluna foi melhor para baixas concentrações do contaminante, tais quais encontradas nos efluentes, além de apresentar melhores porcentagens de remoção para concentrações baixas do contaminante. Para a modelagem matemática, o modelo de Yan et al. conseguiu descrever os dados finais e o modelo Dual SD se ajustou bem às curvas com menores tempos de ruptura. A porosimetria de mercúrio indicou que a argila natural é de baixa porosidade e constituída majoritariamente por macroporos. A caracterização do material utilizando DRX e FTIR mostrou que o processo de adsorção não modifica a estrutura da argila e não altera os grupos funcionais constituintes do material original. Pela aplicação da fisissorção de N<sub>2</sub>, verifica-se alta diminuição da área superficial específica da argila após o processo, indicando que a adsorção ocorre em maior parte na superfície da argila, concordante com as imagens obtidas pela MEV. A análise térmica para a argila pura e contaminada mostra perda expressiva de massa na faixa entre 220 e 500°C. A amplitude da perda de massa é maior para a argila com o contaminante, que se degrada nessa faixa de temperatura. O eluente utilizado para os ciclos de adsorção/dessorção apresentou bom resultado apenas para o primeiro ciclo. A análise de novos eluentes e métodos de recuperação da argila são recomendados. Finalmente, constatou-se que a argila organofílica Spectrogel tipo-C foi aplicada com êxito em leito fixo para remoção de bisfenol-A presente em solução aquosa.

#### 5. REFERÊNCIAS

- ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, v. 1, n. 6, p. 2661–2667, 2007.
- ANDRADE, J. R., **Remoção do contaminante farmacêutico losartana potássica de solução aquosa por processos avançados: adsorção com argila organofílica e oxidação catalítica com carbono poroso e peroximonossulfato**. 219 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2020
- BERNARDO, P. E. M.; NAVAS, S. A.; TIECO, L.; MURATA, F.; ALCÂNTARA, M. R. Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade - Uma Revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 1, p. 1–11, 2015.
- CANTUARIA, M. L. **Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica**. 109 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2014.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v.97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.
- DE ANDRADE, J. R.; OLIVEIRA, M. F.; CANEVESI, R. L. S.; LANDERS, R.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 312, p. 113427, 2020. ISSN: 0167-7322. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2020.113427
- DE FARIAS, M. B.; SPAOLONZI, M. P.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 106103, 2021. DOI: 10.1016/J.JECE.2021.106103.
- DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa universitária - UFC, 2014.
- GEORGIN, J.; FRANCO, D.; DRUMM, F. C.; GRASSI, P.; SCHADECK NETTO, M.; ALLASIA, D.; LUIZ DOTTO, G. Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (cereus jamacaru) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions. **Powder Technology**, vol. 364, p. 584–592, 15 Mar. 2020. [S. l.], 2020. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.01.064.
- IUPAC COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY; <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- KANG, J. H.; KONDO, F.; KATAYAMA, Y. Human exposure to bisphenol A. **Toxicology**, v. 226, p. 79-89, 2006.
- MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003. ISSN: 0924-2031. DOI: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6.
- OLIVEIRA, M. F. **Avaliação da argila Verde-lodo calcinada como adsorvente na remoção de caféina**. 149 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2018.
- RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 203 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2011.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664–1666, 1944.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A. New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.
- YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, p. 509–516, 1984.