

DEGRADACIÓN SONOQUÍMICA DE BISFENOL A UTILIZANDO CLOROFORMO COMO SINERGIANTE

Luis A Kieffer, Patricia M de la Sierra, María Claret, Estefanía Leiz

Grupo de Química Ambiental - Facultad de Ing. Cs. Hídricas (Universidad Nacional del Litoral) – Ciudad Universitaria - Paraje El Pozo – Ruta 1 km 472.4 – (3000) Santa Fe (Argentina) – lkieffer@santafe-conicet.gov.ar

Introducción

El bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, BPA) es un compuesto orgánico ampliamente utilizado como monómero en la producción de resinas epoxy, de poliéster, polisulfona y poliacrilato, plásticos de policarbonatos, como antioxidante e inhibidor del final de polimerización del policloruro de vinilo y como aditivo pirorretardante (Tsai et. al, 2009). Los estudios en animales mostraron que el BPA posee actividad estrogénica en concentraciones tan bajas como unos pocos ng / l (Careghini et. al, 2015); produce un aumento en la proliferación de las células de cáncer de mama (Krishnan et al, 1993), una ampliación de la próstata en ratones (vom Saal y Hughes, 2005), así como un cambio en la función pituitaria en ratas (Steinmetz, 1997). Los efectos negativos sospechados en humanos son la alteración de la maduración de los oocitos, el desarrollo de diabetes e incidencia en el funcionamiento del sistema cardiovascular (Geens et.al, 2012).

Los procesos convencionales de tratamientos de aguas de consumo, mostraron ser ineficientes para la remoción del BPA (Korshin et. al, 2006), por lo que se propusieron diferentes alternativas. Entre ellas los procesos de oxidación avanzados, que se basan en la acción de los radicales hidroxilo generados, mostraron ser adecuados para la degradación del BPA (Darsinou, 2015).

En este estudio se evalúa la degradación ultrasónica del BPA en un reactor batch a escala laboratorio. Se analiza la sinergia positiva producida por el agregado de cloroformo que aumentaría la eficiencia del tratamiento actuando de dos maneras: a) generando radicales (además de OH•) y compuestos oxidantes, b) secuestrando radicales hidrógeno. Se evalúa también la influencia del pH, de diferentes concentraciones de BPA iniciales y la acción de la adición de bicarbonatos.

Materiales y métodos

Se utilizó BPA (Sigma Aldrich $\geq 99\%$), cloroformo (HCCl_3) pro-análisis Cicarelli y bicarbonato de sodio pro-análisis Biopack. Las concentraciones de BPA se midieron por HPLC.

El equipo sonoquímico (MSE) posee un cabezal cilíndrico de 13 mm y opera a 20 kHz. La potencia efectiva determinada calorimétricamente fue de 35 Watt. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de 250 ml, con camisa de refrigeración por circulación de agua regulando la temperatura de operación en $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Todos los ensayos se hicieron por triplicado.

Resultados

a) Degradación del BPA sin agregado de HCCl_3 : en la Figura 1.a se muestra la disminución de la concentración de BPA para diferentes concentraciones iniciales (en μM 175.0 ± 11.4 – 135.9 ± 9.4 – 104.7 ± 4.9 – 68.9 ± 0.7 – 33.7 ± 2.9). Al cabo de 60 minutos de tratamiento los porcentajes medios de degradación fueron 9.2, 9.4, 14.2, 13.5 y

27.9 respectivamente. Se obtuvieron ajustes estadísticamente significativos según cinéticas de primer orden. La constante de degradación mostró una relación significativa con las concentraciones iniciales:

$$\ln(k) = -6.56584 + \frac{45.18491}{[BPA]}$$

k (1/minutos) y $[BPA]$ = concentración inicial μM de BPA (coeficiente de correlación $R^2=0.9753$, estadístico $F=118.60$).

b) Degradación del BPA con agregado de HCCl_3 : la Figura 1.b muestra la disminución de la concentración de BPA (concentraciones iniciales en μM 164.5 ± 11.7 – 140.0 ± 4.9 – 105.8 ± 2.2 – 66.8 ± 4.6 – 33.7 ± 3.5). Los decaimientos siguieron cinéticas de primer orden, con porcentajes medios de degradación de 60.7; 45.3, 82.4, 100 y 100 respectivamente, mostrando la constante de degradación una relación altamente significativa con las concentraciones iniciales ($R^2 = 0.9994$, $F=5228.7$):

$$k = 0.68314 * \exp\left(-\frac{[BPA]}{42.86309}\right)$$

k (1/minutos) y $[BPA]$ (μM)

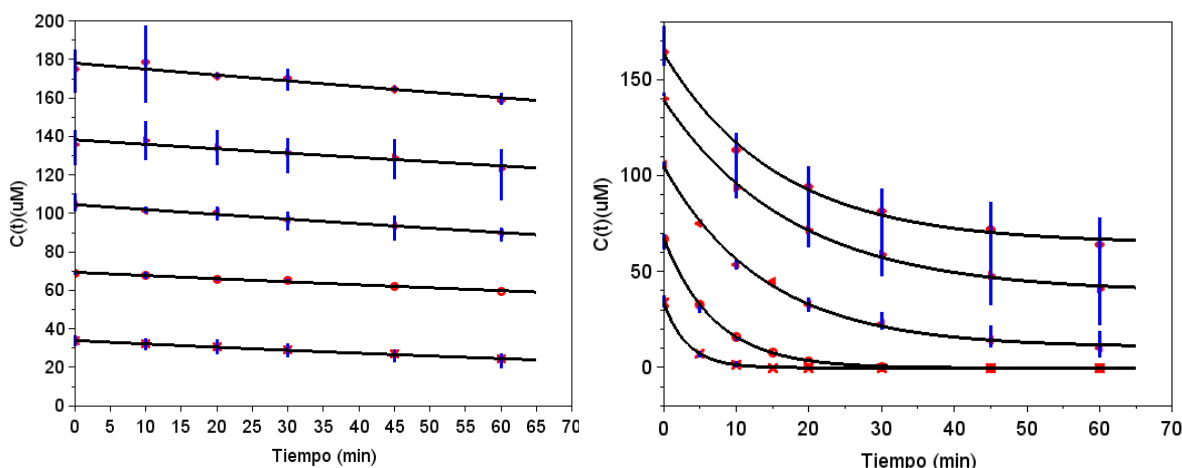


Figura 1.a (izquierda) y 1.b (derecha). Puntos: concentraciones medias; barras verticales: concentraciones máxima y mínima; líneas enteras: ajustes de cinéticas de primer orden.

c) Degradación del BPA a diferentes pH: se ajustaron los mismos a tres valores (5.0, 7.0 y 9.0) utilizando soluciones diluidas de HCl y de NaOH. Para los ensayos sin el agregado de cloroformo se emplearon concentraciones iniciales de BPA (μM) de 61.0 ± 0.3 , 58.9 ± 0.3 y 68.0 ± 2.0 ; mientras que para ensayos con cloroformo las concentraciones fueron 59.6 ± 2.8 ; 59.1 ± 0.9 y 66.6 ± 1.9 . En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos. Los porcentajes medios de degradación para el primer caso fueron 15.9, 12.4 y 17.4 (pHs 5,7 y 9); mientras que en los ensayos con HCCl_3 la degradación fue total en los tres casos.

La constante de degradación (1/min) se relaciona con los valores de pH según:

$$k = 0.000162 * pH^2 - 0.002147 * pH + 0.009526$$

$$k = -0.0078 * pH^2 + 0.0982 pH - 0.1391$$

para los ensayos sin y con agregado de cloroformo respectivamente

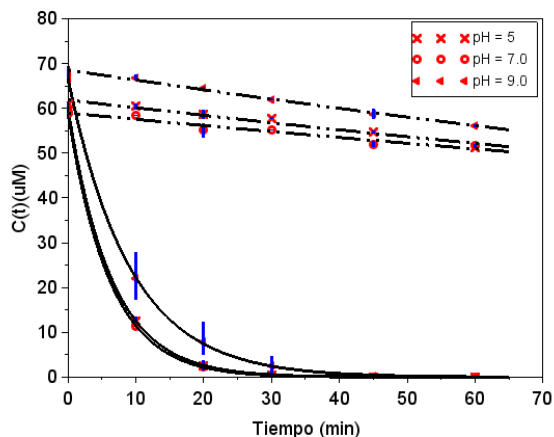


Figura 2.- Degradación de BPA para pH 5,7 y 9, sin y con agregado de cloroformo (líneas punteadas y llenas respectivamente).

d) Degradación del BPA a diferentes concentraciones de bicarbonato: en la Figura 3 se muestran el porcentaje de degradación para $[BPA](\mu M) = 66.5 \pm 6.7$ y la adición de 2, 10 y 20 mM de $NaHCO_3$, y sin el agregado de $HCCl_3$, así como $[BPA](\mu M) = 67.1 \pm 1.2$ y la adición de 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 y 20.0 mM de $NaHCO_3$, y con el agregado de $HCCl_3$. Los porcentajes de degradación fueron: 26.5, 20.7 y 16.2 (sin el agregado de $HCCl_3$) y 97.6, 94.9, 91.2, 87.0, 86.1 y 84.6 (con agregado de $HCCl_3$)

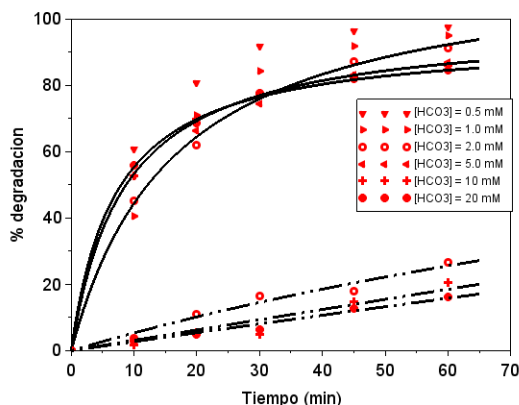


Figura 3.-Porcentaje de degradación de BPA para diferentes $[HCO_3^-]$

Conclusiones

- La adición de $HCCl_3$ aumenta la eficiencia de la degradación ultrasónica del BPA
- El porcentaje de degradación y la constante de degradación disminuyen con el aumento de la concentración inicial de BPA
- La variación de pH inicial incide poco en el porcentaje de degradación
- La adición de bicarbonato disminuye la eficiencia de la degradación del BPA mediante ultrasonido

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Bibliografía

Careghini A., Mastorgio, A.F., Saponaro, S., Sezenna, E. 2015. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 5711 – 5741.

Darsinou,B., Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Konstantinou, I, Mantzavinos, D. 2015. *Chemical Engineering Journal*, 280: 623 – 633.

Geens,T., Aerts, D., Berthot, C., Bourguignon, J.P., Goeyens, L., Lecomte, P., Maghuin-Rogister, G., Pironet, A.M., Pussemier, L., Scippo, M.L., Van Loco, J., Covaci, A. 2012. *Food and Chemical Toxicology*, 50: 3725 – 3740.

Krishnan, A.V., Stathis, P., Permeth, S., Tokes, L., Feldman, D. 1993. *Endocrinology*, 132: 2279 – 2286.

Korshin, G.V., Kim, J., Gan, L. 2006. *Water Research*, 40: 1070 – 1078.

Steinmetz, R., Brown, N.G., Allen, D.L., Bigsby, R.M., Ben-Jonathan, N. 1997. *Endocrinology*, 138: 1780 – 1786.

vom Saal, F.S., Hughes, C. 2005. *Environmental Health Perspectives*, 113: 926 – 933.

Tsai, W.T., Lee, M.K., Su, T.Y., Chang, Y.M. 2009. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 269 – 275.