



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE
DISRUPTORES ENDÓCRINOS DE ÁGUAS RESIDUAIS**

Autor:

Carlo Gottardo Morandi

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

M.Sc. Klaus Niedergall

Porto Alegre, novembro de 2011

RESUMO

Neste trabalho, propõem-se modificações estruturais em membranas poliméricas de microfiltração e ultrafiltração, de modo a favorecer o mecanismo de adsorção como meio de separação de disruptores endócrinos de águas residuais. Os disruptores endócrinos são representados neste estudo pela substância bisfenol A. As modificações propostas advêm do enxerto de nanopartículas adsorventes na matriz polimérica, a qual se origina via inversão de fases. A presença de nanopartículas poliméricas permite, mediante interações moleculares direcionadas, exaltar o mecanismo de adsorção na membrana, contribuindo para a remoção mais eficiente de bisfenol A. O estudo discorre sobre as diferenças na capacidade de adsorção de disruptores endócrinos entre membranas poliméricas sintetizadas no laboratório isentas e impregnadas de nanopartículas; membranas comerciais também foram estudadas. Os polímeros utilizados foram polissulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila e polipropileno. Etapas de adsorção e dessorção foram realizadas para avaliar o efeito da presença de nanopartículas sobre a regeneração dos sítios de adsorção. Do mesmo modo, a influência do pH sobre o processo de adsorção foi averiguada. De forma comparativa, foi analisada a capacidade de adsorção de membranas comerciais selecionadas, e se tentou relacionar as propriedades de membrana (hidrofobicidade e tamanho de poro) com a adsorção de bisfenol A. A melhoria da eficiência de adsorção em membranas de microfiltração e ultrafiltração pode desempenhar um meio valioso de remoção de contaminantes emergentes do meio ambiente. Isso porque esses contaminantes não são removidos eficientemente por tratamento convencional, e os tratamentos alternativos disponíveis para a remoção de disruptores endócrinos podem ser controversos. Neste estudo, remoções de 96% foram atingidas para membranas de polietersulfona sintetizadas impregnadas de nanopartículas. Ainda, para membranas comerciais, constatou-se que, em geral, quanto maior for a hidrofobicidade do material polimérico e menor o tamanho médio de poro, maior será a remoção de disruptores endócrinos.

Palavras-chaves: adsorção, bisfenol A, disruptores endócrinos, membranas modificadas, microfiltração, ultrafiltração.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller: criadores do modelo BET
BPA	Bisfenol A ou 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (IUPAC)
BPAQ	Quinona correspondente ao 3-hidróxi-bisfenol A
BPAQ-N7Gua	Aduto de DNA entre bisfenol A e guanina
BUA	<i>Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe</i> (Órgão Consultivo Alemão para Resíduos Ambientais)
DMSO	Dimetilsulfóxido, solvente orgânico de fórmula C_2H_6SO
E1	Estrona, estrogênio natural de fórmula $C_{18}H_{22}O_2$
E2	17 β -estradiol, estrogênio natural de fórmula $C_{18}H_{24}O_2$
E3	Estriol, estrogênio natural de fórmula $C_{18}H_{24}O_3$
ECB	<i>European Chemicals Bureau</i> (Gabinete Europeu de Produtos Químicos)
EDCs	<i>Endocrine Disrupting Compounds</i> (Disruptores Endócrinos)
EE2	17 α -etinilestradiol, estrogênio sintético de fórmula $C_{20}H_{24}O_2$
ETA	Estação de Tratamento de Águas
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EtOH	Etanol.
FDA	<i>Food and Drug Administration</i> (Agência de Administração de Alimentos e Fármacos dos EUA)
Fraunhofer IGB	Instituto Fraunhofer de Engenharia de Interfaces e Biotecnologia
GAC	Carvão ativado granular
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LASEM	Laboratório de Separação por Membranas
Log K_{wo}	Coefficiente de partição octanol-água
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MIP	<i>Molecularly imprinted polymer</i> (Polímero impresso molecularmente)

MMC	Massa molar de corte, definida como a massa molar com 90% de rejeição pela membrana
NEP	N-etil-2-pirrolidona
NF	Nanofiltração
NIP	<i>Non-imprinted polymer</i> (Polímero não impresso molecularmente)
NOM	Matéria orgânica natural
OI	Osmose Inversa
PAC	Carvão ativado em pó
PAN	Poliacrilonitrila, polímero
PES	Polietersulfona, polímero
POA	Processos Oxidativos Avançados
PP	Polipropileno, polímero
PPCPs	<i>Pharmaceuticals and Personal Care Products</i> (Fármacos e Produtos de Higiene Pessoal)
PSM	Processo de Separação por Membranas
PSu	Polissulfona, polímero
PTFE	politetrafluoroetileno ou teflon, polímero extremamente inerte
SPA	Adsorvente seletivo
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
v/v	Em fração volumétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

M	Massa molar, em g/gmol
pKa	Constante de dissociação ácida
T _g	Temperatura de transição vítrea
V	Volume de alimentação, em mL
ΔP	Pressão transmembrana, em bar
\mathcal{P}	Permeabilidade, em L·h ⁻¹ ·m ² ·bar ⁻¹
τ	Tortuosidade da membrana
μ	Viscosidade, em Pa.s

SUMÁRIO

RESUMO	i
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ii
LISTA DE SÍMBOLOS	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Processos de Separação por Membranas	3
2.1.1 Campos de Aplicação.....	4
2.2 Disruptores Endócrinos e Bisfenol A	5
2.2.1 Propriedades Físico-Químicas.....	7
2.2.2 Ocorrências e Estatísticas.....	7
2.2.3 Migração do Bisfenol A para o Meio Ambiente	8
2.2.4 Efeitos Adversos	9
2.3 Tratamento de Águas Residuais Para a Remoção de EDCs	9
2.3.1 Microfiltração e Ultrafiltração.....	10
2.3.2 Nanofiltração e Osmose Inversa.....	11
2.3.3 Carvão Ativado	11
2.3.4 Processos Oxidativos Avançados.....	12
2.3.5 Tratamento Convencional	13
2.3.5.1 Tratamento Físico-Químico	13
2.3.5.2 Cloração como Etapa de Desinfecção.....	13
2.3.5.3 Tratamento Biológico	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 Síntese de Nanopartículas.....	15
3.2 Caracterização de Nanopartículas	16
3.3 Escolha da Matriz Polimérica.....	16
3.4 Soluções Poliméricas.....	17
3.5 Síntese de Membranas via Inversão de Fases.....	18
3.6 Caracterização das Membranas	18
3.6.1 Determinação da Espessura da Membrana.....	19

3.6.2	Medidas de Ângulo de Contato	19
3.6.3	Determinação da Distribuição de Tamanho de Poros	19
3.6.4	Testes de Adsorção e Determinação da Permeabilidade em Água	20
3.6.4.1	Testes Dinâmicos de Adsorção	20
3.6.4.2	Testes Estáticos de Adsorção	21
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	Nanopartículas poliméricas	23
4.2	Escolha do Polímero-Base e da Concentração de Polímero	25
4.3	Membranas de Polietersulfona	26
4.4	Membranas Comerciais	30
5.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	34
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meus professores orientadores, Isabel Tessaro e Nilo Cardozo, pelos encontros semanais, pelo profissionalismo e pelas ideias e contribuições imprescindíveis à realização deste trabalho. Ao pessoal do LASEM e da Central Analítica da Engenharia Química da UFRGS pela ajuda prestada, em especial ao Maurício e ao Eduardo.

Aos professores da Engenharia Química da UFRGS que, mediante seus sábios ensinamentos, me proveram das ferramentas necessárias para ir adiante e ser um profissional capaz.

À professora Deborah Dick e à Rosane Martinazzo pelo ano em que trabalhamos juntos, por toda a amizade e todo o conhecimento transmitido.

Aos meus grandes amigos de curso que percorreram, lado a lado, esta caminhada: Alice D’Almeida, Cauã Borges, Gabriela Stoll e Giulia Lorenzini.

Ao pessoal do instituto IGVT da Universidade Stuttgart e do Fraunhofer IGB, em especial ao Klaus Niedergall, com quem eu muito aprendi e sem o qual a realização deste trabalho não se faria possível. À Andrea Kuhn e ao Stavros Draganidis por tornarem o dia a dia de trabalho mais descontraído.

Ao pessoal de Tübingen, em especial à Cerys Lloyd, à Danielle Maciel, à Maria Jesus Jiménez, à Nyssa Colquhoun e ao Nils Fröhlich por terem feito parte do melhor ano da minha vida.

À Laura Flach e à Martha Nast pela amizade incondicional.

Aos Gottardo e aos Morandi. Em especial ao meu irmão, Felipe, por todos os momentos que compartilhamos, e aos meus pais, Julio e Valéria, que sempre me apoiaram, entenderam as minhas decisões e permitiram que eu chegasse aonde cheguei.

À minha querida Ieda Pereira Morandi, que parecia entender as coisas da vida como ninguém. Que o teu “i” me sirva sempre de inspiração e permita que eu vá tão longe quanto possível for.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Esquema de PSM conforme pressão operacional e massa molar de corte.</i>	3
<i>Figura 2: Evolução dos preços de membrana no setor de águas residuais nos EUA.</i>	4
<i>Figura 3: Estrutura molecular do disruptor endócrino bisfenol A.</i>	7
<i>Figura 4: Diagrama esquemático de uma polimerização por miniemulsão.</i>	15
<i>Figura 5: Nomenclatura empregada para soluções poliméricas.</i>	17
<i>Figura 6: Técnica de inversão de fases por precipitação – (a) sistema de espalhamento, (b) banho de precipitação.</i>	18
<i>Figura 7: Unidade de escoamento 1.</i>	20
<i>Figura 8: Unidade de escoamento 2.</i>	21
<i>Figura 9: Experimento estático de adsorção com membranas comerciais.</i>	22
<i>Figura 10: Curvas de distribuição de tamanhos relativas às partículas sintetizadas NIP, MIP e SPA B11.</i>	23
<i>Figura 11: Fotomicrografia das partículas (a) NIP e (b) MIP.</i>	24
<i>Figura 12: Experimento estático de adsorção de BPA com as nanopartículas sintetizadas e em adsorventes convencionais.</i>	24
<i>Figura 13: Experimento dinâmico de adsorção comparativo - PAN, PSu e PES.</i>	25
<i>Figura 14: Viscosidades dinâmicas de soluções de polietersulfona em N-etil-2-pirrolidona a 10 s^{-1}.</i>	26
<i>Figura 15: Fotomicrografia de uma membrana PES14% impregnada de partículas MIP. ...</i>	27
<i>Figura 15: Experimento dinâmico de adsorção com membranas PES 14 %(m/m) isentas de partículas e com 30% de partículas MIP.</i>	28
<i>Figura 16: Investigação do efeito do pH sobre a adsorção de BPA em membranas de polietersulfona isentas de partículas, com 30% de partículas MIP e com 30% de partículas SPA-B11.</i>	29
<i>Figura 17: Experimento dinâmico de adsorção com membranas PES 15 %(m/m) isentas de partículas e com 50% de partículas SPA-B11- massa adsorvida e remoção de BPA em função da concentração de BPA na solução de alimentação.</i>	30
<i>Figura 18: Experimentos estáticos de adsorção de BPA para membranas de polipropileno e polietersulfona com diferentes tamanhos de poro nominal.</i>	32
<i>Figura 19: Experimentos dinâmicos de adsorção de BPA para membranas de polipropileno – remoção de BPA em função do tamanho de poro médio e da permeabilidade para água.</i>	33

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Características dos polímeros utilizados.....</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 2: Membranas comerciais de polipropileno selecionadas.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3: Membranas comerciais de polietersulfona selecionadas.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4: Potencial zeta e tamanho médio de partícula.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 5: Fluxos por membranas de PES com pressão transmembrana de 1 bar.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 6: Parâmetros característicos da membrana de PES 14 % (m/m).....</i>	<i>27</i>

1. INTRODUÇÃO

Em face do caráter adverso atribuído aos denominados contaminantes emergentes, como disruptores endócrinos (EDCs) e fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCPs), faz-se necessário cada vez mais modernizar os sistemas atuais de tratamento de águas. Existem estudos que tentam justificar as preocupações concernentes ao assunto e expõem como o tratamento e a análise de tais substâncias podem ser complexos, justamente em função das concentrações da ordem de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainda, diante da falta de regulamentação consolidada acerca dos disruptores endócrinos, o problema acaba assumindo proporções bastante grandes. Este estudo apresenta, portanto, um método alternativo para a remoção destas substâncias.

Propõem-se, basicamente, modificações na estrutura de membranas poliméricas de modo a favorecer o mecanismo de adsorção como meio de separação de EDCs no tratamento de águas residuais. As membranas que sofreram as modificações aqui sugeridas são denominadas de membranas adsorventes. Além disso, deseja-se correlacionar os parâmetros mais importantes com o desempenho de um processo de separação por membranas (PSM). Em especial, pretende-se averiguar, de forma comparativa, a capacidade de adsorção de membranas comerciais selecionadas e relacionar as suas propriedades (hidrofobicidade e tamanho de poro) com a adsorção destes contaminantes emergentes, representados neste estudo pelo bisfenol A (BPA).

Tipicamente, o tamanho de poros de uma membrana é o fator determinante da sua permeabilidade e seletividade, implicando valores de pressão transmembrana e massa molar de corte, que caracterizam a separação. Entretanto, além da exclusão por tamanho, existem outros dois mecanismos principais de remoção em um PSM: adsorção e repulsão eletrostática. A modificação na estrutura das membranas, proposta neste estudo, consiste no enxerto de nanopartículas adsorventes na matriz polimérica durante a técnica de inversão de fases, que é o processo mais utilizado industrialmente para a síntese de membranas. As nanopartículas poliméricas, também sintetizadas, caracterizadas e otimizadas neste estudo, são capazes de conferir a membranas de microfiltração e ultrafiltração a capacidade para adsorver seletivamente moléculas de baixa massa molar, como BPA. Deseja-se, então, otimizar o fenômeno de adsorção, de forma que as membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) testadas, consideradas membranas de baixa pressão, apresentem taxas de remoção satisfatórias de bisfenol A (BPA)

Neste trabalho se utiliza de membranas impregnadas de nanopartículas poliméricas, de sorte que a capacidade de adsorção, já prevista para membranas isentas de partículas, possa ser sensivelmente melhorada. Assim, espera-se que, mesmo na microfiltração, moléculas como a de bisfenol A ($M = 228,28 \text{ g/gmol}$), cujo tamanho é de dez a cem vezes menor que os poros da membrana de MF ou de UF mais abertas, possam ser separadas com taxas de remoção relativamente altas. A adsorção em membranas é um fenômeno que pode depender de muitos parâmetros, por isso, tenta-se entender os efeitos das condições de operação, das propriedades da membrana e do componente a ser filtrado de modo a poder otimizar a adsorção. Analisam-se também efeitos de pH.

A melhoria no mecanismo de adsorção em membranas de MF e UF pode representar um meio fundamental de separação de EDCs, uma vez que estes compostos vestigiais não são removidos de maneira eficiente por tratamento convencional. Além disso, alguns dos outros

métodos que aparecem como alternativa para esta aplicação específica podem apresentar uma série de desvantagens com relação aos PSM, como será abordado neste trabalho.

1.1 Objetivos

- Síntese caracterização e otimização de nanopartículas poliméricas.
- Preparação, caracterização e otimização de membranas poliméricas de MF e UF, modificadas pelo enxerto de nanopartículas na matriz polimérica para a remoção de bisfenol A de soluções aquosas.
- Avaliação do fenômeno de adsorção tanto em membranas sintetizadas (modificadas ou não) como em membranas comerciais
- Análise da correlação entre propriedades de membranas comerciais e a capacidade de adsorção, como meio de remoção de BPA.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos imprescindíveis ao entendimento deste trabalho: tecnologia de membranas, disruptores endócrinos e métodos alternativos e convencionais para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais.

2.1 Processos de Separação por Membranas

Membranas são camadas seletivas comumente usadas para a separação de íons, nano, micro e macromoléculas, vírus, bactérias, colóides e substâncias particuladas de águas residuais. Além de seletivas, membranas devem ser térmica, química e mecanicamente resistentes. O efeito de separação decorre da característica de semipermeabilidade inerente à membrana. Em contraste com um filtro convencional, separações por membrana podem remover solutos dissolvidos tais como macromoléculas e inclusive moléculas de baixa massa molar como sais ou íons.

Processos que utilizam membranas filtrantes, cuja força motriz é a diferença de pressão, são geralmente classificados em quatro categorias, de acordo com o tamanho de poro ou massa molar de corte (MMC) das membranas: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). A maior diferença entre os processos de separação por membranas (PSM), além do tipo de membrana, porosa ou densa, está na pressão transmembrana, à qual os custos de operação estão intimamente associados. Na Figura 1 se apresentam, de modo esquemático, os principais PSM que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz e as faixas de pressão correspondentes.

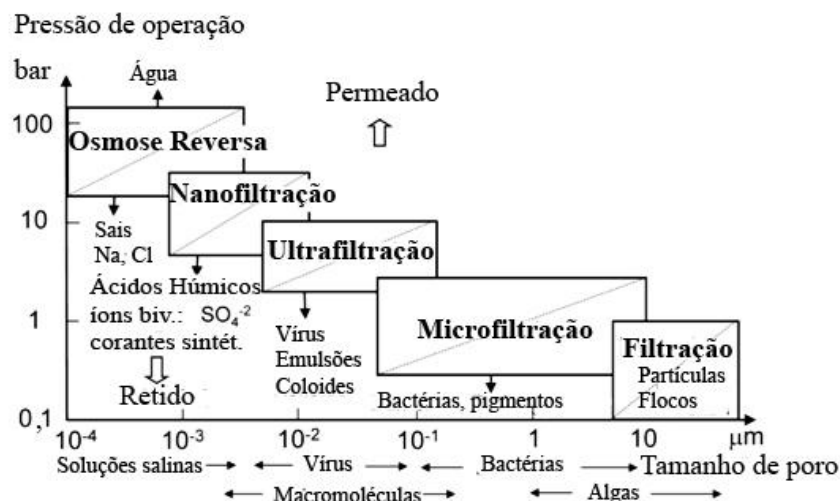


Figura 1: Esquema de PSM conforme pressão operacional e massa molar de corte.

Fonte: adaptado de Siegrist e Joss (2004)

Sempre que possível, baixas pressões e altos fluxos permeados são desejados, de modo a evitar custos operacionais elevados. Invariavelmente, PSM como NF e OI requerem pressões maiores do que processos de MF e UF. Porém, caso uma membrana de UF fizesse o tra-

balho de uma de OI, isto é, fosse capaz de remover compostos de baixa massa molar, os custos poderiam diminuir drasticamente.

2.1.1 Campos de Aplicação

Atualmente os processos de separação por membranas encontram uso nos mais variados processos, em função de oferecem um meio eficaz para a separação de material orgânico ou inorgânico, dissolvido ou em suspensão, em estado líquido ou gasoso. Hoje, se dispõe de PSM para várias aplicações, como a produção de água potável, fabricação de produtos químicos variados, dessalinização da água do mar, enriquecimento radioativo, processamento de açúcares, amidos, laticínios, bebidas. Além disso, a tecnologia de membranas se faz cada vez mais presente no processamento e na purificação de águas residuais, como alternativa ao tratamento convencional. Ainda, se empregam PSM na indústria farmacêutica, na agricultura, na área médica, em refinarias, em petroquímicas.

Nos últimos anos, a tecnologia de membrana emergiu como um dos principais métodos para o tratamento de águas. Regulamentações mais restritivas nos países desenvolvidos e a crescente escassez de água doce impulsionaram o uso da tecnologia de membranas. Baseados em apenas duas décadas de experiência, hoje, milhares de sistemas de membranas são operados pelas mais variadas indústrias e, em conjunto, fornecem cerca de 60 milhões de m³ de água por dia (Schrotter e Schrotter, 2010).

Os processos de separação por membranas desenvolveram-se muito nos últimos anos, de modo que o campo de aplicação atual se estende da escala de laboratório até a industrial. Churchouse e Wildgoose (1999) mostraram que o custo de membrana caiu significativamente nos últimos anos o que hoje torna esta tecnologia mais atraente, conforme ilustrado na Figura 2.

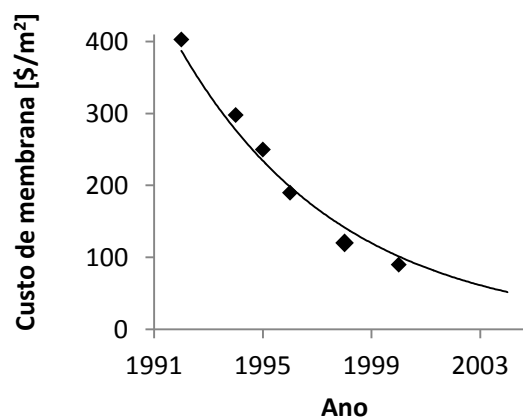


Figura 2: Evolução dos preços de membrana no setor de águas residuais nos EUA.

Fonte: Adaptado de Churchouse e Wildgoose (1999)

Em se tratando de processos de separação por membranas poliméricas, se faz necessário conhecer as propriedades e características dos polímeros que constituem a matriz polimérica de modo que se possa otimizar o processo de separação por membranas. Na Tabela 1 tem-se uma relação das características principais de polímeros relevantes a este trabalho. Cada

um desses polímeros tem propriedades particulares e pode, portanto, ser empregado em aplicações características. A Tabela 1 é um apanhado de informações dos livros de Ohlrogge e Ebert (2006) e Peinemann e Nunes (2010), na qual propriedades do material polimérico como temperatura de transição vítrea (T_g), hidrofiliabilidade, fluxo, resistência mecânica e estabilidade química são abordados.

Tabela 1: Características dos polímeros utilizados

Polímero	Vantagens	Desvantagens
PAN	<ul style="list-style-type: none"> - boa hidrofiliabilidade - altos fluxos - alta estabilidade a solventes orgânicos - boa resistência mecânica - resistente à hidrólise 	<ul style="list-style-type: none"> - estabilidade moderada a oxidantes, ácidos e bases - $T_g = 85\text{ °C}$
PES	<ul style="list-style-type: none"> - altos fluxos e alta vida útil - estável em faixa de pH de 2-11 - alta flexibilidade funcional - disponibilidade comercial - resistente à hidrólise - $T_g = 225\text{ °C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - baixa a moderada adsorção não seletiva - estabilidade limitada a solventes orgânicos
PP	<ul style="list-style-type: none"> - excelente estabilidade química - alta capacidade de resistência mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> - alta adsorção não seletiva
PSu	<ul style="list-style-type: none"> - altos fluxos e alta vida útil - estável em faixa de pH de 1-12 - disponibilidade comercial - $T_g = 195\text{ °C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - moderada a alta adsorção não seletiva - estabilidade limitada frente a solventes orgânicos - contém bisfenol A em sua estrutura

2.2 Disruptores Endócrinos e Bisfenol A

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (Environmental Protection Agency) definiu “disruptores endócrinos (EDCs)” como “agentes exógenos que exercem influência sobre a síntese, a secreção, o transporte, a ligação, a ação ou a eliminação de hormônios naturais do corpo responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”. Com isso, tanto a síntese e o metabolismo dos hormônios naturais quanto os seus níveis de receptores são modificados (Sonnenschein e Soto, 1998).

EDCs são classificados como substâncias xenoestrogênicas, isto é, são geralmente menos potentes do que os hormônios endógenos (Kortenkamp *et al.*, 2002). Porém, foi demonstrado de forma convincente que os EDCs, agindo através da mesma vi-

a receptora de esteroides sexuais endógenos, atuam de forma aditiva aos estrógenos naturais (Sonnenschein *et al.*, 2002). Assim, somados aos níveis já significantes de hormônios esteroidais endógenos, os EDCs podem modificar o sistema endógeno. Os estrógenos naturais que mais despertam preocupação atualmente são: o estriol (E3), o 17 β -estradiol (E2), a estrona (E1). Isso porque são compostos muito ativos biologicamente, estando relacionados à etiologia de vários tipos de cânceres (Reis Filho *et al.*, 2006).

A título de exemplo, podem-se citar alguns produtos químicos que apresentam atividade estrogênica: (a) inseticidas (DDT, metoxicloro, dieldrin, toxafeno, endosulfan, lindano); (b) antioxidantes (alquilfenóis, butil-hidróxi-anisóis); (c) plastificantes e monômeros (ftalatos, bisfenol A); (d) desinfetantes (fenil-fenóis); (e) outros (bifenilas policloradas, protetores solares e retardadores de fogo) (Sonnenschein *et al.*, 2002). Nesse contexto, é importante ressaltar que medicamentos e fungicidas são concebidos com o objetivo de serem ao mesmo tempo persistentes e de exercerem efeitos biológicos sobre os organismos vivos (Halling-Sørensen *et al.*, 1998). Fármacos têm frequentemente as mesmas propriedades físico-químicas de substâncias naturais, isto é, são lipofílicos e podem suplantam as membranas do corpo humano. É de se esperar tanto bioacumulação como danos nos ecossistemas aquáticos e terrestres.

O bisfenol A, disruptor endócrino empregado neste trabalho, foi sintetizado pela primeira vez em 1891 e é amplamente utilizado desde a década de 50 (Dekant e Völkel, 2008). Além disso, foi uma das substâncias sintéticas, às quais primeiro se atrelou o risco de atividade estrogênica. A substância tem atraído a atenção de muitos cientistas e agências regulamentadoras em decorrência de: (a) sua possível genotoxicidade e seu caráter alergênico e estrogênico; (b) sua grande produção mundial - 3,2 milhões de toneladas anualmente, segundo Takayanagi *et al.* (2006) -, o que o qualifica à classe de produtos químicos mais produzidos em todo o mundo (Vandenberg *et al.*, 2007); (c) do seu vasto uso como intermediário na fabricação de policarbonatos, resinas epóxi e outros produtos plásticos.

Há muitas controvérsias sobre a nocividade do bisfenol A sobre um ser humano. Acredita-se que o disruptor endócrino possa desencadear câncer de próstata, obesidade, problemas neurocomportamentais e reprodutivos (Wang *et al.*, 1993; Howdeshell *et al.*, 1999; Hunt *et al.*, 2003; Vandenberg *et al.*, 2007). Seus efeitos adversos na reprodução e no desenvolvimento de animais já se mostraram verdadeiros, inclusive em dosagens muito pequenas (vom Saal *et al.*, 2005). Conforme os resultados da pesquisa de Calafat *et al.* (2005), o bisfenol A foi detectado em 95% das amostras de urina humana, o que indica que a exposição ambiental é generalizada. Ainda, acredita-se que lactentes e crianças jovens sejam uma população potencialmente suscetível à exposição de bisfenol A, porque ambos os sistemas neurológico e endócrino se encontram em fase de desenvolvimento. Ainda, o fígado de recém-nascidos e jovens é imaturo quanto à desintoxicação e à eliminação de substâncias como o bisfenol A (FDA, 2010).

Os dados coletados até agora no campo de toxicologia ambiental são suficientes para levantar preocupações sobre os efeitos negativos dos denominados disruptores endócrinos sobre o ser humano.

2.2.1 Propriedades Físico-Químicas

A massa molar M do bisfenol A (Figura 3) é de $228,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A temperatura ambiente, o bisfenol A encontra-se na forma de um pó branco pouco solúvel em água ($120 - 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com odor ligeiramente fenólico e de caráter relativamente hidrofílico em função dos dois grupos hidroxila (o coeficiente de partição octanol-água, $\log K_{ow}$, é de 3,4) (BUA, 1997). De acordo com o Merck Index, 10ª edição, a sua temperatura de fusão encontra-se na faixa de 150 a $155 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, é solúvel em soluções aquosas alcalinas, álcool e acetona.

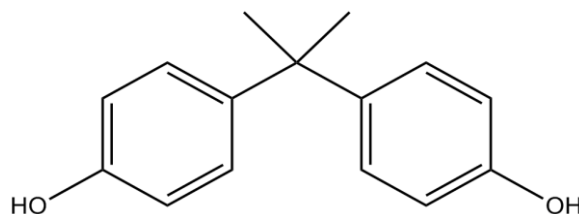


Figura 3: Estrutura molecular do disruptor endócrino bisfenol A.

2.2.2 Ocorrências e Estatísticas

Os EDCs são encontrados hoje em muitos produtos de uso diário: CDs e DVDs, papel térmico ou potes plásticos. O bisfenol A é empregado como matéria-prima na fabricação de resinas epóxi (30%) e policarbonatos (70%). Resinas epóxi são utilizadas como revestimento em latas de conserva e de metal, enquanto que policarbonatos estão presentes em carcaças de computadores, em chaleiras elétricas, mamadeiras e materiais de construção. Além disso, o BPA ainda pode se fazer presente em barris para armazenagem de vinho, bombonas d'água, pacotes de leite, vasos de armazenamento de alimentos, canos d'água, materiais dentários, lentes ópticas, revestimentos protetores, adesivos, revestimento de janelas de vidros, revestimentos de papel e corantes (Soto *et al.*, 2006).

De acordo com Worrall *et al.* (2002), pode-se detectar bisfenol A em águas e sedimentos fluviais desde a década de 70. No estudo mencionado, por exemplo, o bisfenol A foi detectado em águas de rios americanos em concentrações entre $0,14$ e $12,0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. No Brasil, segundo Kuster *et al.* (2009), concentrações detectadas de BPA atingiram valores de até $7,0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ para estrógenos selecionados e seus derivados conjugados em águas fluviais da cidade do Rio de Janeiro. Kuch e Ballschmiter (2001) detectaram BPA em rios alemães na faixa de $0,5$ a $14 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vandenberg *et al.* (2007) propuseram, embasados em seus resultados, que o ser humano deve estar exposto a uma concentração de bisfenol A superior a $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ (massa de BPA por massa corporal por dia), concentração-limite de referência aprovada em 1993 pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) americana. Ainda, segundo a NTP-CERHR (2008), a ingestão diária média para adultos e crianças é estimada, por vários autores, entre 30 e $70 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ (massa de BPA por massa corporal por dia).

Estudos também reportam que o BPA pode ser encontrado no plasma sanguíneo, na urina humana, no líquido amniótico, em fluidos placentários, bem como no sangue do cordão umbilical (Vandenberg *et al.*, 2007). As concentrações de bisfenol A na urina humana em

geral, em contraste com outras impurezas, são bastante baixas e correspondem no máximo a alguns $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Dekant e Völkel, 2008). Um estudo recente do Centro de Controle de Doenças dos EUA (U. S. Centers for Disease Control) revelou que 92,6% dos americanos apresentam, em sua urina, um valor médio de $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA (Calafat *et al.*, 2008).

2.2.3 Migração do Bisfenol A para o Meio Ambiente

Embora o bisfenol A polimerizado seja quimicamente estável, ele pode ser liberado novamente em certas circunstâncias. Acredita-se, por exemplo, que a introdução de líquido fervente ou quente ($T \geq 55^\circ\text{C}$) em mamadeiras implique uma maior migração de bisfenol A ao fluido. Com os conhecimentos atuais, sabe-se que o ser humano assimila o disruptor endócrino, sobretudo, por intermédio de alimentos (EC, 2008). Isso ocorre através do desprendimento por hidrólise do bisfenol A (originalmente polimerizado) do revestimento interno de enlatados (vom Saal *et al.*, 2005). Tan e Mustafa (2003) associam a liberação de bisfenol A à decomposição do plástico com o decurso do tempo. Braunrath *et al.* (2005) detectaram valores de 5 a $38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (BPA/conteúdo da conserva), sendo que, para carne enlatada, os valores foram ainda maiores.

O bisfenol A alcança o meio ambiente principalmente via águas residuais, as quais provêm, majoritariamente, de indústrias voltadas à produção e ao processamento de bisfenol A. O efluente, carregado de bisfenol A, é encaminhado para a Estação Industrial de Tratamento de Efluentes (ETE) ou para a Estação Municipal de Tratamento de Águas (ETA). Caso pouco oxigênio se faça presente durante o tratamento biológico (anaeróbio), o teor de bisfenol A não se reduz ou apenas de um modo extremamente lento (Kang e Kondo, 2002; Ying e Kokana, 2005). De acordo com Moreira *et al.* (2009) e Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009), tratamentos convencionais não são eficientes na remoção de quantidades adequadas de estrogênio ou xenoestrogênios. Uma investigação em diferentes estações de tratamento de águas residuais na Alemanha mostrou que a remoção de bisfenol A variou de 61 a 98% (Gehring, 2004). Além disso, processos oxidativos avançados, como oxidação química ou fotoquímica, nanofiltração, osmose inversa, biorreatores de membranas e outros ainda estão sendo avaliados em todo o mundo (Lee *et al.*, 2008; Bolong *et al.*, 2009).

No Brasil, as descargas de esgoto respondem pelo impacto principal sobre a qualidade da água, dado que apenas uma pequena parcela das águas residuais é devidamente tratada em ETA (IBGE, 2000). Além disso, a maioria das águas de superfície (75%) está localizada na remota região da Amazônia (Setti *et al.*, 2000), o que contribui para a disposição imprópria, já que as políticas sanitárias são, na prática, menos restritivas.

Estudos científicos têm demonstrado que a população mundial está continuamente exposta a ameaças decorrentes da presença de bisfenol A, não só na alimentação, mas também na água potável, em selantes dentários, celulares, etc (Vandenberg *et al.*, 2007; Calafat *et al.*, 2008; Covaci *et al.*, 2009). Segundo Fu e Kawamura (2010), a incidência de bisfenol A em amostras de aerossóis em áreas urbanas, rurais, marítimas e regiões polares do mundo todo indica a onipresença da substância também na atmosfera e, por isso, a necessidade de melhor avaliar os possíveis efeitos do bisfenol A sobre os seres vivos.

2.2.4 Efeitos Adversos

A exposição a doses relevantes de BPA durante o desenvolvimento fetal tem sido considerada como agente causador do avanço da puberdade (Howdeshell *et al.* 1999), do aumento da próstata (Timms *et al.* 2005), da alteração do desenvolvimento da glândula mamária na puberdade (Muñoz-de-Toro *et al.*, 2005), da modificação permanente da morfologia e funcionalidade do sistema reprodutivo feminino e ovários em ratos (Soto *et al.*, 2005). Wolstenholme *et al.* (2010) consideram os efeitos do BPA sobre cérebro, genoma e comportamento bastante abrangentes, incluindo alterações no desenvolvimento estrutural do cérebro, interrupção da regulação de estrogênio, alterações na metilação do DNA. Ainda, segundo Wozniak *et al.* (2005), o BPA substitui a recepção do estrogênio, diminui a ovulação e aumenta a secreção da prolactina, hormônio que estimula lactação nas glândulas mamárias.

Em função desses riscos potenciais, algumas determinações restritivas com relação ao uso do BPA tem sido impostas por diferentes organismos ao redor do mundo, sendo as principais delas listadas a seguir.

- Desde 2005, o uso de bisfenol A como antioxidante em cosméticos está proibido na Europa.
- A Noruega pretende restringir o teor de BPA em produtos para consumo a 0,0025% (principalmente devido aos efeitos adversos sobre a reprodução).
- A Dinamarca emitiu em março de 2010 uma proibição provisória de itens que possam liberar bisfenol A e com os quais crianças tenham contato (embalagens de alimentos infantis, copinhos para crianças e mamadeiras).
- Na França, o senado aprovou em Março de 2010 um projeto de lei para proibir garrafas fabricadas a partir de bisfenol A.
- A FDA (U. S. Food and Drug Administration), que originalmente não enxergou nenhum risco quanto aos teores de bisfenol A no meio ambiente, planeja hoje realizar um programa para reduzir a exposição humana à substância.
- Em 2010, a FDA (Food and Drug Administration) dos EUA emitiu um relatório, alegando que o Programa Nacional de Tecnologia dos EUA manifestou preocupação a respeito do impacto do bisfenol A sobre comportamento, cérebro e próstata de fetos, bebês e crianças.

2.3 Tratamento de Águas Residuais Para a Remoção de EDCs

Esta seção discorre sobre métodos alternativos e convencionais para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais, abordando vantagens e desvantagens em relação ao uso de membranas de MF e UF.

2.3.1 Microfiltração e Ultrafiltração

Um processo de microfiltração, em que mecanismos de exclusão por tamanho são prevalentes, é definido por vários autores como uma filtração em que são removidas partículas com diâmetros entre 100 nm e 10 µm ou, alternativamente, com massa molar de corte (MMC) de 100 a 10 000 kDa. Por isso, tanto partículas maiores como microrganismos são rejeitados. Em contrapartida, num processo de ultrafiltração, o tamanho dos poros da membrana varia de 1 a 100 nm, de modo que se conseguem separar ou concentrar partículas, proteínas, componentes celulares, etc (correspondentemente, partículas com MMC de 1 a 100 kDa). Conforme Ohlrogge e Ebert (2006), através da técnica de inversão de fases, geralmente são sintetizadas membranas assimétricas de MF e UF, cuja camada seletiva assume, tipicamente, uma espessura de até 10 µm. Esta camada é sustentada por uma subestrutura ou camada-suporte, cujos poros são relativamente maiores e cuja espessura alcança até 150 µm.

A eficácia de membranas de baixa pressão na remoção de microrganismos patogênicos, incluindo bactérias bem como vírus, já foi muito bem demonstrada por diversos autores (Hirata e Hashimoto, 1998; Jacangelo *et al.*, 1995). No tratamento de águas, uma retenção de bactérias e sólidos em suspensão é, muitas vezes, considerada suficiente. Para isso, membranas de microfiltração e ultrafiltração são comumente empregadas, o que implica uma pressão transmembrana de 0,2 a 10,0 bar. Sistemas de microfiltração/ultrafiltração (MF/UF) são fortemente recomendados quando há limitações de espaço e/ou a qualidade da água de alimentação varie muito (Adham *et al.*, 2005). Além disso, facilidade de scale-up e de adaptação, modularidade, compacidade, capacidade de separação de termolábeis, simples operação e grandes seletividades são outras características que distinguem os processos de separação por membrana.

Em se tratando de PSM, senão por exclusão por tamanho, há outros dois mecanismos principais, pelos quais a separação de solutos pode ocorrer: adsorção e repulsão eletrostática. A remoção de BPA em processos de microfiltração pode ser assumida, portanto, como por mecanismos de adsorção (Bing-zhi *et al.*, 2010). Segundo Schäfer *et al.* (2004), não é de se esperar que membranas de MF e de UF mais abertas retenham moléculas pequenas, polares e hidrofóbicas, como se verifica na NF e OI. Porém, a remoção de contaminantes vestigiais por adsorção em membranas de MF e UF poderia ser uma opção adicional em função de adsorção por ligações de hidrogênio e sorção hidrofóbica. Schäfer *et al.* (2004) acreditam que um pré-tratamento adequado, seguido de um processo híbrido (MF ou UF em combinação com carvão ativado, coagulação), seria capaz de remover níveis consideráveis de contaminantes vestigiais, ou seja, fármacos, disruptores endócrinos (incluindo hormônios), agroquímicos, vírus, etc. Também, Tyagi *et al.* (2005) elucidaram que processos de MF e UF empregados como processos híbridos, ou não, podem permitir remoções relativamente altas de EDCs. Snyder *et al.* (2007), com base em sua pesquisa, indicam que processos de MF e UF têm potencial para a remoção de esteroides por adsorção, especialmente na configuração de MBR.

Uma das maiores problemáticas em se tratando da otimização da adsorção de EDCs em membranas é o *fouling*, devido à matéria orgânica também presente em águas residuais. Isto é, é de se esperar intuitivamente que a matéria natural orgânica (NOM) concorra por sítios de adsorção com os EDCs, PPCPs (fármacos e produtos de higiene pessoal) ou outros contaminantes emergentes. Porém, com base nos seus dados, Bing-zhi *et al.* (2010) propuse-

ram que a presença da NOM não exerceu impacto óbvio sobre a remoção de BPA. Na filtração de soluções com NOM e BPA, pôde ser percebido que a remoção do disruptor endócrino foi praticamente a mesma, quando comparada à solução isenta de NOM. Nghiem *et al.* (2004) verificaram, ainda, que a presença de compostos orgânicos maiores pode, ao contrário do que se pensa, melhorar a remoção de EDCs, uma vez que estes se agregariam às partículas maiores (Nghiem *et al.*, 2004).

2.3.2 Nanofiltração e Osmose Inversa

Muitos autores como Van der Bruggen *et al.* (2001) e Schäfer *et al.* (2002) já propuseram que a tecnologia de membranas pode ser altamente eficaz na remoção de contaminantes emergentes de águas residuais. Bolong *et al.* (2009) mostraram que a separação por OI resulta em separações quase completas de EDCs, porém expõem a grande desvantagem da técnica como o alto consumo de energia, o que hoje, segundo Bing-zhi *et al.* (2010), restringe o seu uso principalmente a processos para a obtenção de água potável e ultrapura. Snyder *et al.* (2007) também explicitam que a necessidade de pressões relativamente altas para as técnicas de NF e OI implicam custos significativos de energia, desfavorecendo, assim, o uso de tal tecnologia. Além disso, apontaram, com base em seus resultados, que alguns contaminantes vestigiais puderam ser detectados no permeado da OI.

2.3.3 Carvão Ativado

Considera-se que o carvão ativado pode ser extremamente eficaz na remoção de contaminantes emergentes. Entretanto, Snyder *et al.* (2007) evidenciam que, embora o carvão ativado em pó (PAC) e o granular (GAC) tenham sido capazes de remover praticamente todos os compostos avaliados com remoção superior a 90%, a sua eficácia se reduziu drasticamente com a presença de matéria orgânica natural (NOM). Esta NOM compete por sítios de ligação e pode bloquear os poros internos da estrutura. A remoção de EDCs com carvão ativado depende, por isso, das doses de PAC e da frequência de regeneração ou substituição de GAC. Ainda, na mesma pesquisa, se evidenciou que os contaminantes emergentes mais hidrofílicos violam o filtro de carvão ativado mais rapidamente do que compostos hidrofóbicos. Além disso, filtros não-regenerados não apresentaram qualquer remoção.

Schäfer *et al.* (2004) defendem a ideia de que carvão ativado em pó em quantidades suficientes possibilita a eficácia de remoção de EDCs. Porém, filtros de carvão ativado impregnam-se prontamente de contaminantes e impurezas, o que demanda a sua substituição regular. Isso pode levar a altos custos. Ying *et al.* (2004) chegam às mesmas conclusões, isto é, ratificam a vantagem da técnica em termos de interações hidrofóbicas, as quais possibilitam eliminar a maioria dos EDCs, mas ponderam que existe uma grande dependência da interação partícula-contaminante e que os efeitos competitivos quanto aos sítios de adsorção e/ou o bloqueio dos poros reduzem a aplicabilidade da técnica.

2.3.4 Processos Oxidativos Avançados

Outra opção para a remoção de EDCs seriam processos oxidativos avançados. Deborde *et al.* (2008) sugeriram tratar BPA em solução por ozonização, porém levantaram a questão de que, mesmo em longos períodos de tempo, produtos com menor massa molar, como ácidos alifáticos e aldeídos, ainda puderam ser detectados. É bastante difícil conseguir prever a estrutura exata dos produtos da oxidação do BPA, e isso, portanto, não exclui o fato de que esses produtos possam ter um efeito estrogênico e/ou sejam tóxicos, como na desinfecção por UV.

Edmonds *et al.* (2004) demonstraram que a síntese por oxidação de um aduto entre BPAQ e guanina é realizável, uma vez que o composto BPAQ-N7-Gua pôde ser formado. BPAQ é considerado um produto intermediário quinônico na oxidação de BPA no organismo e em processos oxidativos avançados. Este aduto estável covalente entre guanina e BPAQ teve rendimento de 60% (em relação à quinona). Por isso, não se deve desconsiderar o fato de que o BPA se transforma em ortoquinona (BPAQ) por ativação metabólica e oxidação de modo tão eficaz como outros estrogênios, podendo assim levar a câncer devido à reação com o DNA.

O IWW (Instituto de Água da Renânia do Norte-Westfália) na Alemanha, em colaboração com a Universidade de Duisburg-Essen, comprovou também que produtos perigosos são formados em processos de ozonização. Da decomposição do herbicida tolilfluanida com ozônio se origina o composto N-nitrosodimetilamina, que é classificado como muito tóxico e está sob suspeita de causar câncer em seres humanos. Em 2010, o uso de tolilfluanida foi proibido na União Europeia.

Von Gunten *et al.* (2005) ponderam que o uso de processos oxidativos avançados têm sido uma opção promissora para a remoção de EDCs e PPCPs. Todavia, doses de ozônio têm de ser relativamente maiores para maiores concentrações de sólidos suspensos, o que pode afetar gravemente a remoção de contaminantes emergentes. Ainda, Westerhoff *et al.* (2006) indicaram que os compostos desprovidos de aromaticidade, como a atrazina, meprobamato, e tri(2-cloroetil)fosfato (TCEP), apresentaram eficiências de remoção por ozonização menores do que 60%. Ternes *et al.* (2003) mostraram, em suas pesquisas, que as reações com ozônio e radicais hidroxilas não resultaram em mineralização completa do estrógeno 17 α -etinilestradiol (EE2). A reação com os radicais OH \cdot é menos seletiva, pois eles são consumidos de modo ineficaz por outros compostos coexistentes. Acredita-se que a eficiência de remoção de EDCs dependa da concentração inicial do EDC, dos compostos coexistentes e da sua reatividade com ozônio e radicais OH \cdot .

Ainda, em virtude da eficácia da tecnologia de oxidação fotoquímica para destituir microrganismos, foram instalados no mundo todo alguns sistemas de UV para o fornecimento de água potável. Chen *et al.* (2006) explicaram que esses sistemas podem ser bastante eficazes para o tratamento de poluentes químicos, mas a sua grande desvantagem consiste da formação de subprodutos sob baixa intensidade de UV. Ainda, a radiação UV, por si só, não degrada de forma eficaz o bisfenol A. Todavia, mediante sistemas de desinfecção por ultravioleta combinados com processos oxidativos avançados e uso de parâmetros apropriados, isto é, níveis de UV e H₂O₂ razoáveis, atividade estrogênica não foi detectada (Chen *et al.*, 2006). É frequentemente assumido que a atividade estrogênica dos produtos finais da desinfecção por UV,

como método de remoção de EDCs, é insignificante (Ohko *et al.*, 2002). Entretanto, Bolong *et al.* (2009) alegaram que a desinfecção de EDCs por UV e por troca iônica é insuficiente. Do mesmo modo, Adams *et al.* (2002), com base em suas pesquisas, expõem a incapacidade do método de oxidação fotoquímica para remover EDCs. A remoção atingiu taxas entre 50 e 80%, mas, para isso, demandou dosagens cem vezes maiores do que a dose de desinfecção típica. A grande desvantagem da técnica está, porém, na formação de subprodutos desconhecidos que podem apresentar caráter tóxico ou estrogênico.

2.3.5 Tratamento Convencional

De acordo com os resultados de Kuch e Ballschmiter (2001) para concentrações de disruptores endócrinos em corpos d'água, as quais por vezes superam a ordem de ng/L para águas potáveis, fica evidente que disruptores endócrinos não são completamente removidos por tratamento convencional. Ternes *et al.* (2005) afirmam que a eficiência é especialmente ruim, em se tratando de compostos de baixo massa molar, isto é, variando de 100 a 500 Da. Westerhoff *et al.* (2006), usando uma escala de bancada para a simulação de um modelo de estação de tratamento de águas e soluções aquosas com 30 fármacos e 80 EDCs diferentes, não obtiveram remoções significativas de contaminantes emergentes. Mastrup *et al.* (2001) estimaram que menos de 10% dos estrógenos naturais e sintéticos são removidos por biodegradação no tratamento convencional, e, apesar de uma quantidade considerável ser adsorvida ao lodo, a maioria dos compostos permanecem dissolvidos no efluente. Bolong *et al.* (2009) associam a baixa eficiência do tratamento convencional principalmente à ausência de regulamentação severa quanto a estes contaminantes emergentes.

2.3.5.1 Tratamento Físico-Químico

O tratamento físico-químico, como um processo de coagulação-floculação, é em geral considerado incapaz de remover EDCs e PPCPs. Vários autores, como Adams *et al.* (2002), Petrovic *et al.* (2003) e Vieno *et al.* (2006) alegam ineficácia do uso de sulfatos de alumínio e férrico ou abrandamento por cal, quanto à remoção de EDCs e PPCP. Os resultados de Schäfer *et al.* (2004) mostram que o uso de FeCl_3 não é adequado para a remoção da maioria dos contaminantes vestigiais. Ainda, explicam que, caso os contaminantes estejam dissolvidos ou associados a compostos orgânicos dissolvidos ou mesmo coloides estáveis e instáveis, são prontamente transportados para fora da estação de tratamento de águas residuais. Ainda, o uso de coagulantes pode não ser tão prático em virtude de seus altos custos (EC, 2001).

2.3.5.2 Cloração como Etapa de Desinfecção

Hu *et al.* (2003) demonstraram que a cloração de EDCs conduz a diversos subprodutos organoclorados, que podem ser cancerígenos e mutagênicos (Moriyama *et al.*, 2004). Por isso, faz-se necessário identificar os produtos da cloração de EDCs e acompanhar sua atividade

estrogênica ou tóxica associada. Moriyama *et al.* (2004) confirmaram a formação de dois produtos clorados de atividade estrogênica na presença de soluções altamente cloradas de 17α -etinilestradiol (EE2) após 60 minutos (4-cloro-EE2, 1-6 %mol, 2,4-dicloro-EE2, 3-25 %mol). A atividade estrogênica de 4-cloro-EE2 é muito semelhante à do EE2.

2.3.5.3 Tratamento Biológico

Svenson *et al.* (2003) reportaram que biofiltros são menos eficazes do que sistemas de lodo ativado em termos de remoção de atividade estrogênica. No entanto, nem todas as substâncias são completamente decompostas ou convertidas em biomassa. Alquilfenóis e esteróides de atividade estrogênica presentes em águas residuais são produtos da biodegradação incompleta dos compostos originais (Johnson e Sumpter, 2001). Na mesma pesquisa, também se apontou para o fato de que E1 (estrone), EE2 (17α -etinilestradiol) e alquilfenóis não puderam ser eliminados completamente em plantas de lodos ativados. Além disso, Ternes *et al.* (1999) investigaram muitos estrógenos naturais e sintéticos em uma estação de tratamento de águas residuais perto de Frankfurt am Main e descobriram que a eficiência de remoção para E1 e EE2 fica abaixo de 10%.

Tyagi *et al.* (2005) afirmaram, baseados nos valores do coeficiente de partição octanol-água, $\log K_{ow}$, dos estrógenos, que uma grande parcela deve se adsorver a sedimentos e/ou lodo. Ternes *et al.* (1999) explicam que, fosse esse o caso, a aplicação de lodo como fertilizante em campos agrícolas poderia causar uma contaminação potencial do solo e de águas subterrâneas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, os materiais e métodos utilizados são detalhadamente descritos. O capítulo aborda, essencialmente, a síntese e caracterização das nanopartículas e membranas poliméricas (etapa executada no Fraunhofer IGB em parceria com o instituto IGVT da Universidade de Stuttgart na Alemanha), assim como a seleção de membranas comerciais para a realização de experimentos estáticos e dinâmicos de adsorção (etapa realizada no Laboratório de Separação com Membranas, LASEM, no Departamento de Engenharia Química da UFRGS).

3.1 Síntese de Nanopartículas

A síntese de partículas foi realizada com o objetivo de adicioná-las à solução polimérica, a fim de intensificar as propriedades de adsorção de uma membrana produzida. A tecnologia de polimerização por miniemulsão para a produção de nanopartículas poliméricas apresenta, em relação aos sistemas convencionais, a vantagem de que nanopartículas com morfologia definida podem ser sintetizadas em estágio único (Tovar *et al.*, 2002).

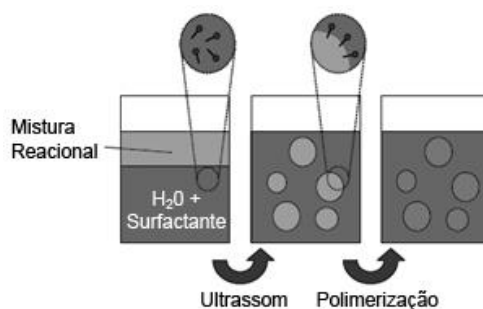


Figura 4: Diagrama esquemático de uma polimerização por miniemulsão.
Fonte: adaptado de Landfester (2006).

Basicamente, fases aquosa e orgânica são preparadas separadamente, conforme explicado detalhadamente na revisão de Landfester (2006). A mistura reacional, contendo monômero e reticulador é, então, adicionada à fase aquosa. Por ultrassom, são inseridas altas forças de cisalhamento no sistema, de modo que nanogotas de mistura reacional são emulsionadas na fase aquosa, de modo que o tamanho final de partícula e a distribuição de tamanhos possam ser ajustados. A polimerização é, então, iniciada termicamente ou por UV.

Neste trabalho, utilizaram-se principalmente as nanopartículas de código NIP (polímero não impresso molecularmente), MIP (polímero impresso molecularmente) e SPA (adsorvente específico). A impressão molecular se deve ao arranjo de monômeros funcionais polimerizáveis ao redor de uma molécula-molde, a qual é posteriormente removida. A técnica resulta em polímeros dotados de sítios específicos de reconhecimento.

3.2 Caracterização de Nanopartículas

A caracterização de partículas inclui os seguintes aspectos:

- rendimento após polimerização;
- teor de sólidos ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) após purificação;
- potencial zeta;
- tamanho de partícula e distribuição granulométrica;
- morfologia das partículas;
- área superficial específica;
- experimentos estáticos de adsorção.

A fim de se proceder com a caracterização das nanopartículas poliméricas adsorventes, foram determinados o diâmetro hidrodinâmico médio de partícula e a distribuição de tamanhos por espectroscopia de correlação de fótons mediante o instrumento de modelo *Zetasizer Nano series* da marca *Malvern Instruments*. Este mesmo instrumento também é capaz de medir o potencial zeta de partículas em suspensão por uma combinação de eletroforese com velocimentria laser. Estas medições do potencial zeta foram realizadas a fim de se entender a estabilidade de suspensões de partículas. Além disso, materiais adsorventes convencionais foram testados. Através de experimentos estáticos de adsorção, obteve-se informação a respeito da capacidade de remoção de BPA para diversos adsorventes convencionais e também para as partículas produzidas. Esses experimentos consistiram na imersão do material adsorvente (10 mg) em tubos Eppendorf semipreenchidos ($V = 1 \text{ mL}$) por soluções de concentração conhecida de BPA. O experimento foi conduzido em água, primeiramente, e depois também em uma mistura de água e metanol (1:1 v/v), com o intuito de se obter uma diferença mais pronunciada da capacidade de adsorção dos materiais testados. Para avaliar a morfologia das partículas, empregou-se um microscópio eletrônico de varredura de modelo *Stereoscan 120* de marca *Cambridge Instruments*. Assim, obtiveram-se fotomicrografias de alta resolução de superfícies de membrana e seções transversais. A superfície específica das partículas foi caracterizada pelo método BET utilizando o analisador de sorção de gás *IGA-001* da marca *Hiden Isochema*.

3.3 Escolha da Matriz Polimérica

Para a síntese das membranas, os polímeros poliacrilonitrila (PAN), polissulfona (PSu) e polietersulfona (PES) foram selecionados. Ainda, membranas comerciais de PES e de PP foram testadas quanto à capacidade de adsorção de BPA, de modo que se pudesse relacionar as propriedades da membrana com a sua capacidade de adsorção. A escolha dos quatro polímeros baseou-se principalmente nas vantagens elucidadas na Tabela 1, apresentada no capítulo 2. PP e PES foram escolhidos principalmente em função do seu caráter hidrofóbico e da disponibilidade de material.

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentadas as membranas comerciais de polipropileno e de polietersulfona, respectivamente.

Experimentos mais minuciosos de adsorção, contudo, foram realizados apenas com membranas de PES sintetizadas, sobretudo devido aos resultados obtidos em testes experimentais comparativos. Isto é, PES é um polímero que, ao mesmo tempo, dispõe de uma estrutura relativamente hidrofóbica e boa permeabilidade, permitindo uma boa adsorção de bisfenol A e bons fluxos.

Tabela 2: Membranas comerciais de polipropileno selecionadas.

Código da Membrana	Tamanho de Poro (nm)	Tipo de Processo	Polímero-Base
YL01	20	UF	PP
YB01	40	UF	PP
YK01	100	MF	PP
YC01	200	MF	PP
Fabricante: Osmonics			

Tabela 3: Membranas comerciais de polietersulfona selecionadas.

Código da Membrana	MMC (kDa)	Processo	Polímero-Base
VT	3	UF	PES
ST	10	UF	PES
MK	30	UF	PES
Fabricante: Synder			

3.4 Soluções Poliméricas

As soluções poliméricas empregadas neste trabalho para a síntese de membranas diferem quanto à sua composição. Tanto para soluções de polietersulfona como de polissulfona, usou-se como solvente N-etil-2-pirrolidona (NEP). Para soluções de poliácridonitrila, utilizou-se de dimetilsulfóxido (DMSO). A nomenclatura utilizada é apresentada na Figura 5.

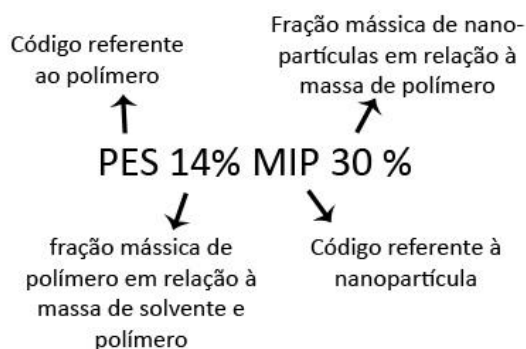


Figura 5: Nomenclatura empregada para soluções poliméricas.

As viscosidades das soluções poliméricas foram determinadas por um reômetro da *Anton Paar*, modelo *Physica MCR 301*. A solução polimérica foi espalhada sobre uma superfície horizontal em forma de disco, sobre a qual um segundo disco gira, de modo que a reologia da solução polimérica pôde ser averiguada.

3.5 Síntese de Membranas via Inversão de Fases

Neste trabalho utilizou-se da técnica de inversão de fases por precipitação em um banho de água como não-solvente (Figura 6). A técnica de inversão de fases é a técnica mais utilizada industrialmente para a síntese de membranas poliméricas. Um extensor de calibração 200 μm foi empregado, e isso reverte em valores de 100 a 150 μm para a espessura da membrana sintetizada.

A síntese foi conduzida a temperatura ambiente, mas tipicamente podem ser usados valores de temperatura entre 0 e 80 $^{\circ}\text{C}$. Isso teria efeitos sobre a estrutura da membrana. Basicamente, a solução polimérica é espalhada mediante o extensor de calibração 200 μm na forma de uma fina película polimérica sobre uma placa de vidro. A placa com a película polimérica é cuidadosamente imersa em um banho de não-solvente, onde ocorre a precipitação da membrana. A superfície superior da membrana é, então, marcada com um pincel atômico, de modo que se possa distinguir posteriormente entre lados superior e inferior. Isso se faz necessário, uma vez que a utilização do lado inferior da membrana levaria à sua compactação e, conseqüentemente, a fluxos menores e inconstantes. A técnica de inversão de fases para uma membrana impregnada ou isenta de partículas é a mesma. As nanopartículas são diretamente adicionadas à solução polimérica.

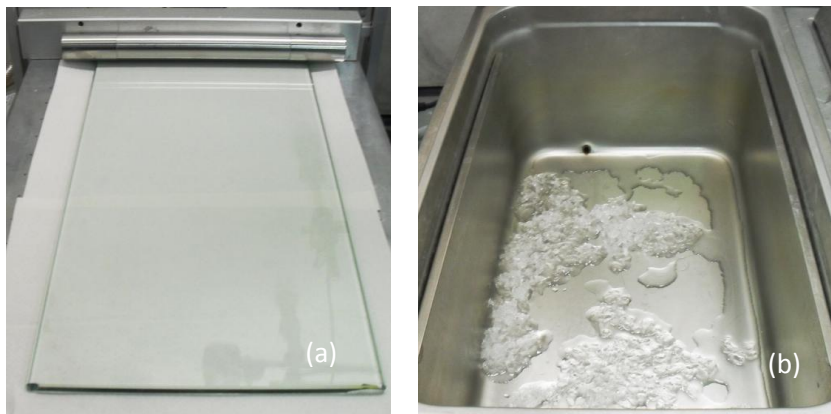


Figura 6: Técnica de inversão de fases por precipitação – (a) sistema de espalhamento, (b) banho de precipitação.

3.6 Caracterização das Membranas

A caracterização das membranas neste estudo serve essencialmente como base para a sua otimização estrutural. Os parâmetros listados a seguir foram determinados:

- espessura;
- distribuição de tamanho de poros;
- viscosidade da solução polimérica;
- fluxos em água;
- capacidade de adsorção;
- ângulo de contato.

3.6.1 Determinação da Espessura da Membrana

A partir do pedaço de membrana sintetizado foram destacados de 4 a 6 recortes com um diâmetro de 44 mm. A espessura dos recortes de membrana foi medida por um micrômetro digital *RS 232 C, IP54 0 – 30 mm*. Após a medição, foram mantidos em tubos FalconTM com água Milli-Q. Uma vez que o extensor utilizado no processo de síntese tinha calibração de 200 μm , as membranas formadas apresentaram espessuras entre 80 e 150 μm .

3.6.2 Medidas de Ângulo de Contato

O material da membrana e sua modificação determinam a sua hidrofiliicidade. A maneira mais comum de se avaliar o caráter hidrofílico ou hidrofóbico de certa membrana consiste em medições de ângulo de contato. Para membranas mais hidrofílicas, se tem θ mais próximo de zero. Quando $\theta = 90^\circ$, se tem o limite entre hidrofiliicidade e hidrofobicidade. Analogamente, materiais cujo ângulo de contato seja maior que 90° já são considerados hidrofóbicos.

As medições de ângulo de contato neste trabalho se deram por meio do goniômetro *Kontaktwinkel-Messsystem G2* de marca *Krüß GmbH*. Entretanto, variaram muito em decorrência da superfície rugosa inerente a uma membrana. Além disso, fala-se em ângulo de contato aparente, pois membranas com maior tamanho de poro tendem a ter ângulos de contato menores, já que a gota d'água prontamente adentra a membrana, dificultando a medição.

3.6.3 Determinação da Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição de tamanho de poros das membranas foi averiguada mediante um porômetro através da técnica do ponto de bolha. O porômetro de marca alemã *IB-FT GmbH*, de modelo *POROLUX 1000*, foi empregado. Poros de membranas de MF e UF podem ser precisamente medidos. Um suporte contendo a membrana é acoplado ao equipamento. Gradualmente a pressão sobre a amostra de membrana pode ser aumentada, até um valor máximo de 34,5 bar. A membrana, anteriormente à medição, deve ser embebida em soluções especiais ou em etanol, por exemplo, para que a totalidade dos poros da membrana possa ser ocupada.

3.6.4 Testes de Adsorção e Determinação da Permeabilidade em Água

A fim de se realizarem testes de permeabilidade e experimentos dinâmicos de adsorção com as membranas sintetizadas e comerciais, utilizaram-se dois sistemas de escoamento na configuração transversal, conforme apresentados nas Figuras 7 e 8. Os testes estáticos de adsorção consistiram em experimentos de imersão, em que as membranas foram postas em solução de BPA a uma temperatura de 8 °C para se melhor perceber o efeito da adsorção. Para ambos os testes, membranas porosas de MF e UF foram caracterizadas.

3.6.4.1 Testes Dinâmicos de Adsorção

A primeira unidade de escoamento está representada na Figura 7 e foi utilizada no Fraunhofer IGB. É composta, basicamente, por uma célula de escoamento e uma válvula de contrapressão. Peças de sustentação Bosch foram usadas para erguer o sistema de filtração. Uma fonte de gás inerte permite a passagem do permeado através da célula de escoamento, dentro da qual se encontra a membrana. O sistema de pressão consiste em uma válvula de contrapressão, um manômetro e uma válvula de bloqueio. Utilizaram-se pressões máximas de 1 bar. O permeado coletado foi analisado por um equipamento de HPLC de marca *Schmadzu*, provido de analisador UV-Vis de alta precisão.

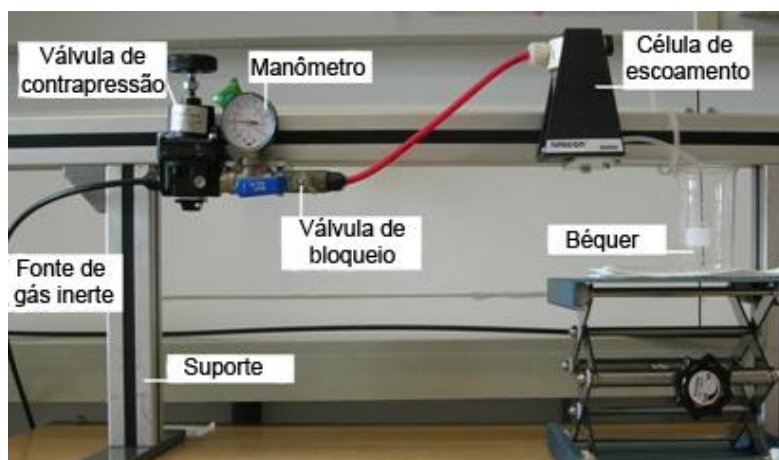


Figura 7: Unidade de escoamento 1.

A segunda unidade de escoamento, representada na Figura 8, foi montada no LASEM e é composta de uma célula de escoamento, dentro da qual se posiciona a membrana, de uma válvula de contrapressão e de um cilindro de gás inerte para forçar a passagem do permeado. Com esta unidade, se testaram membranas comerciais quanto à sua capacidade de adsorção e às suas características de permeabilidade. Utilizaram-se pressões máximas de 3 bar. Efetuou-se a coleta do permeado, e a sua análise foi realizada por medidas de absorvância no comprimento de onda 277 nm no espectrofotômetro *Cary 1E*, de marca *Varian*.

Basicamente, a membrana a ser testada foi colocada, usando-se uma pinça de PTFE, na unidade de escoamento, com o lado marcado para cima, caracterizando o lado seletivo. Após a adição de um volume definido de alimentação *V* e ajuste da pressão transmembrana

ΔP , efetuou-se a passagem de água Milli-Q para medidas de permeabilidade em água. Após isso, uma solução de BPA de concentração de definida foi feita passar pela membrana para medidas da capacidade de adsorção.



Figura 8: Unidade de escoamento 2.

A retenção de BPA foi calculada com base nas concentrações de alimentação e de permeado.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_b} \right) \cdot 100$$

onde C_b é a concentração *bulk* de BPA na alimentação e C_p é a concentração de BPA no permeado.

Ainda, realizaram-se testes múltiplos de adsorção dinâmica que visaram averiguar, se a membrana sintetizada pode ser usada múltiplas vezes, sem que sua capacidade de adsorção de BPA e seu desempenho sejam prejudicados, isto é, se existe reprodutibilidade dos resultados de adsorção após dessorção com etanol.

3.6.4.2 Testes Estáticos de Adsorção

As membranas testadas foram imersas em soluções de bisfenol A de concentração $8,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a uma temperatura de $8 \text{ }^\circ\text{C}$, por 96 horas de modo a garantir um tempo suficiente para que a adsorção. A preferência por baixas temperaturas deu-se de modo a favorecer a adsorção. Os experimentos estáticos de adsorção foram realizados com membranas comerciais de PES e de PP, consideradas membranas hidrofóbicas. A Figura 9 apresenta uma fotografia dos frascos contendo as membranas imersas em solução de bisfenol A para os experimentos estáticos de adsorção.



Figura 9: Experimento estático de adsorção com membranas comerciais.

A retenção de BPA pela membrana pode ser calculada como segue:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \cdot 100$$

onde C_i é a concentração inicial de BPA e C_f é a concentração final de BPA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tenta expor os resultados obtidos durante as pesquisas no Fraunhofer IGB e também no LASEM. Primeiramente, se aborda o efeito das partículas nanopoliméricas sobre a adsorção e sobre o desempenho da membrana. Então, justifica-se a escolha da membrana mais adequada para a remoção de disruptores endócrinos. Com esta membrana, se realizam os experimentos subsequentes. Finalmente, membranas comerciais são testadas e as propriedades da membrana, relacionadas com a capacidade de adsorção.

4.1 Nanopartículas poliméricas

Na Figura 10 está apresentada a distribuição de tamanhos para as partículas sintetizadas através da técnica de polimerização por miniemulsão: SPA-B11, MIP e NIP. Os resultados foram obtidos por espectroscopia de correlação de fótons, baseada no movimento browniano, e as partículas encontravam-se suspensas em água. As três dispersões podem ser consideradas estreitas, e o tamanho médio de partícula e o potencial zeta podem ser observados na Tabela 4.

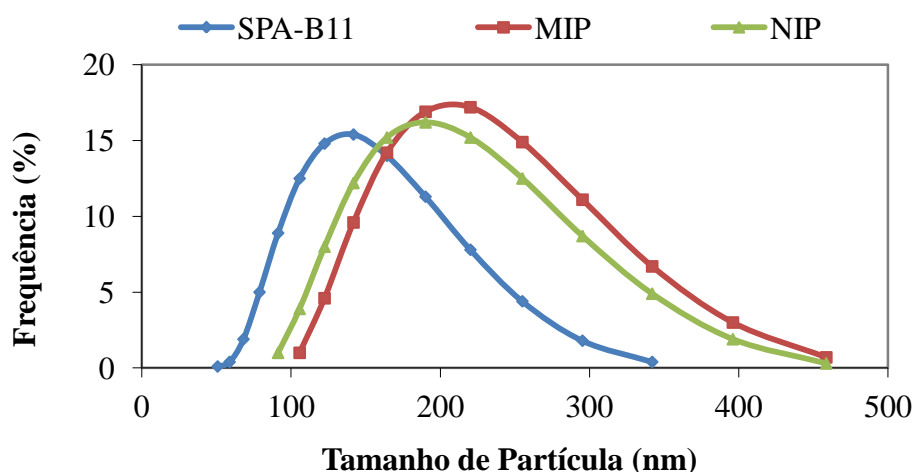


Figura 10: Curvas de distribuição de tamanhos relativas às partículas sintetizadas NIP, MIP e SPA B11.

Na Tabela 4 pode-se notar que as partículas SPA-B11 apresentaram o menor tamanho médio. Ainda, em vista dos valores de potencial zeta serem maiores que 30 mV em módulo, supõe-se que forças repulsivas foram dominantes nas suspensões de partículas em água, caracterizando estabilidade em longo prazo. Isso exclui, portanto, a possibilidade de formação de aglomerados em suspensão e, após as partículas serem liofilizadas, beneficia sua distribuição uniforme ao longo da estrutura da membrana durante a técnica de inversão de fases.

Tabela 4: Potencial zeta e tamanho médio de partícula.

	NIP	MIP	SPA-B11
Tamanho médio [nm]	184 ± 3	205 ± 2	146 ± 3
Potencial Zeta* [mV]	-37 ± 1	-40 ± 1	+32 ± 0,5

* em solução-tampão de acetato 0,01 M em pH 4,7

Na Figura 11 são apresentadas fotomicrografias das nanopartículas MIP e NIP, através das quais a morfologia dessas partículas pode ser apurada. As nanopartículas podem também ser chamadas de nanoesferas poliméricas em decorrência da sua forma. Fica claro, ainda, que a impressão molecular não causou nenhum efeito visível sobre a morfologia das partículas. Percebe-se, também, que algumas partículas assumem tamanhos maiores que 200 nm.

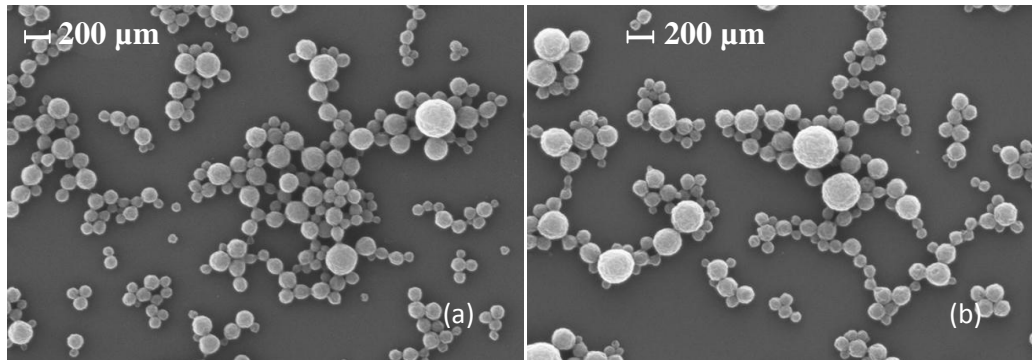


Figura 11: Fotomicrografia das partículas (a) NIP e (b) MIP.

A Figura 12 apresenta um experimento estático de adsorção, realizado para testar a adsorção de BPA nas nanoesferas poliméricas sintetizadas neste trabalho e em materiais adsorventes convencionais. Foram utilizadas 10 mg de material adsorvente, em tubos Eppendorf com volume preenchido de 1 mL. O experimento foi realizado em H₂O e também em mistura de H₂O com MeOH a fim de ressaltar as diferenças na adsorção entre as nanopartículas adsorventes em função do caráter hidrofóbico do metanol. Isto é, a molécula de BPA se atrai mais por metanol do que por água. Percebe-se que as nanopartículas poliméricas sintetizadas apresentaram uma capacidade de adsorção de BPA maior do que aquela dos materiais convencionais testados. Em posse dos dados levantados pelo método BET, sílica gel e Al₂O₃ apresentaram uma superfície específica de 487,4 e 204,7 m²·g⁻¹ respectivamente, enquanto que as partículas SPA-B11, de 67,3 m²·g⁻¹. Percebe-se, por isso, que a capacidade de adsorção de materiais adsorventes não depende somente de valores de superfície específica.

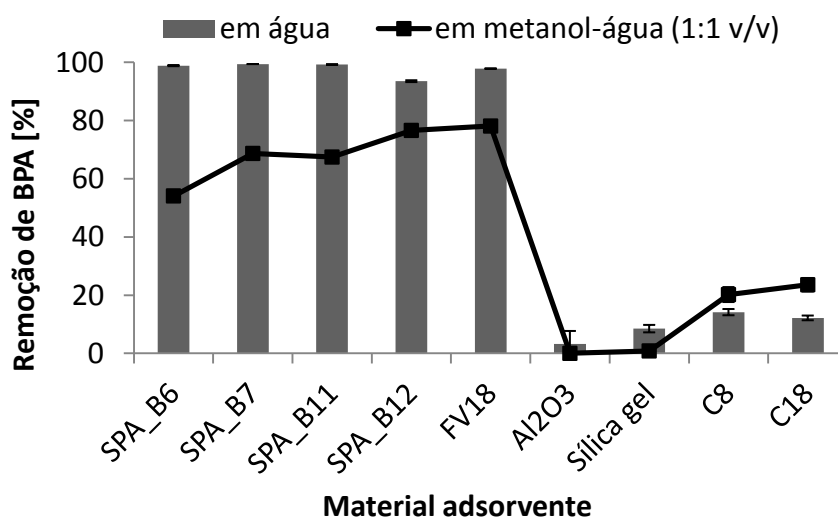


Figura 12: Experimento estático de adsorção de BPA com as nanopartículas sintetizadas e em adsorventes convencionais.

A vantagem do uso de nanopartículas sintetizadas para a remoção de EDCs está na acessibilidade imediata aos sítios de adsorção, justamente porque essas nanopartículas não são porosas, ao contrário do que ocorre com materiais adsorventes convencionais. Isso exigiria grande superfície interna, e a adsorção ficaria limitada pela difusão. Os poros ficam acessíveis apenas a partir de certa pressão, a chamada de pressão capilar. Além disso, um adsorbato tem maior afinidade por adsorventes química e estruturalmente semelhantes a ele.

4.2 Escolha do Polímero-Base e da Concentração de Polímero

Para a seleção do polímero mais adequado, no que se refere à capacidade de adsorção, foi realizado um experimento de adsorção, e os resultados estão retratados na Figura 13. Basicamente, testaram-se três tipos de matrizes poliméricas: poliacrilonitrila, polissulfona e polietersulfona. O experimento foi feito em duplicata e membranas isentas e impregnadas de nanopartículas poliméricas foram empregadas.

Como se pode inferir da Figura 13, uma massa extremamente pequena de BPA foi oferecida às membranas no experimento em questão. Por isso, é evidente que as membranas de PES não estão saturadas quanto à adsorção, razão pela qual praticamente não se observa diferenciação na capacidade de adsorção entre membranas isentas e impregnadas de partículas. Uma abordagem quanto à melhoria na capacidade de adsorção pela presença de nanopartículas poliméricas é realizada a seguir.

Pela inspeção da Figura 13, fica claro que as membranas de PES adsorveram BPA muito mais eficientemente do que membranas de PAN e PSu, dadas as condições em que os testes foram conduzidos. É bem razoável assumir que a maior capacidade de adsorção de BPA pela membrana de PES decorra do seu caráter mais hidrofóbico. Mesmo com as dificuldades encontradas, tendências puderam ser obtidas quanto ao ângulo de contato medido: $\theta_{PES} > \theta_{PSu} > \theta_{PAN}$, isto é, dentre os polímeros analisados, o mais hidrofóbico é a polietersulfona. Uma vez que os resultados práticos condisseram com o que se espera teoricamente, escolheu-se a polietersulfona como matriz polimérica para os experimentos subsequentes.

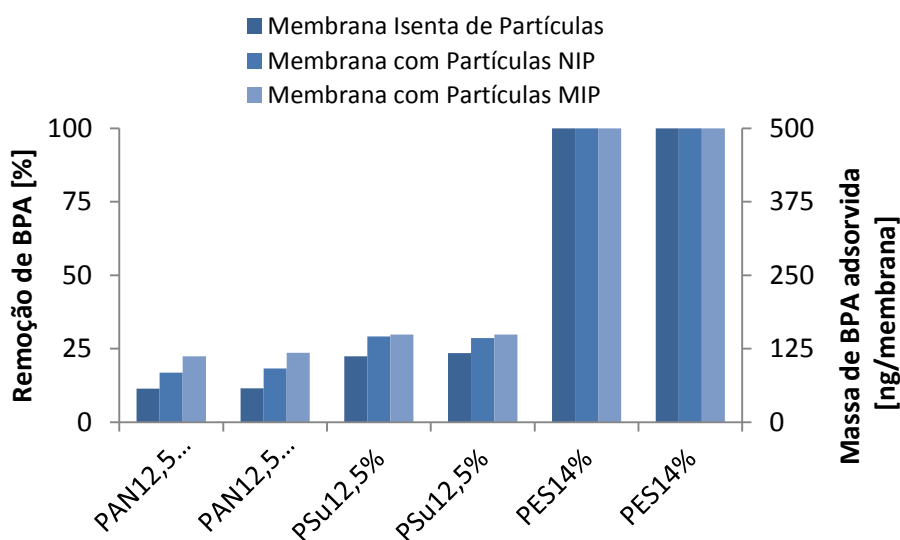


Figura 13: Experimento dinâmico de adsorção comparativo - PAN, PSu e PES.

Escolhido o polímero, elegeu-se a faixa de concentrações mais adequada para a realização dos experimentos. Nesse sentido, tentou-se correlacionar a viscosidade dinâmica da solução polimérica, a uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} , com os valores de permeabilidade em água obtidos experimentalmente para cada concentração polimérica (Figura 14 e Tabela 5).

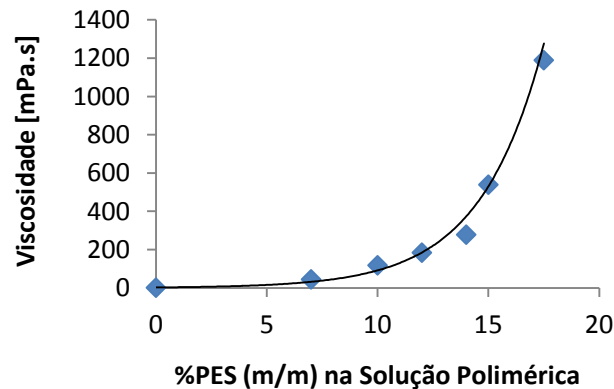


Figura 14: Viscosidades dinâmicas de soluções de polietersulfona em N-etil-2-pirrolidona a 10 s^{-1} .

Tabela 5: Fluxos por membranas de PES com pressão transmembrana de 1 bar.

Matriz polimérica PES % (m/m)	Fluxo a 1 bar [$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]
14	$778,1 \pm 54,9$
15	$147,8 \pm 70,1$
17,5	0
20	0

A análise conjunta da Figura 14 e da Tabela 5 permite entender que, a partir de certo valor de concentração polimérica (ponto correspondente à tangente à curva interpolada que faz um ângulo de aprox. 45° com o eixo das ordenadas), há um crescimento drástico nos valores de viscosidade, os quais levam ao adensamento da estrutura polimérica, impedindo o fluxo permeado a 1 bar para concentrações poliméricas mais elevadas do que esse ponto. Por isso, membranas com 15 % (m/m) em polietersulfona, sintetizadas sob as condições expostas neste trabalho, apresentaram fluxos permeados, a 1 bar, mais de cinco vezes menores do que membranas com 14 % (m/m). Da mesma forma, membranas de 17,5 % (m/m) podem ser consideradas mais densas, e isso explica o porquê de a água não fluir a baixas pressões transmembranas. Em virtude disso, escolheu-se trabalhar na faixa de 14 a 15 %, isto é, soluções poliméricas de polietersulfona em N-etil-2-pirrolidona com 14 a 15 % (m/m) de polietersulfona em relação à massa de polímero e solvente.

4.3 Membranas de Polietersulfona

Na Figura 15, observa-se uma membrana de polietersulfona impregnada de partículas MIP; percebe-se que as partículas estão igualmente distribuídas por toda a estrutura da mem-

brana, e por isso o suporte estrutural passa a desempenhar um papel importante também quanto à adsorção de solutos.

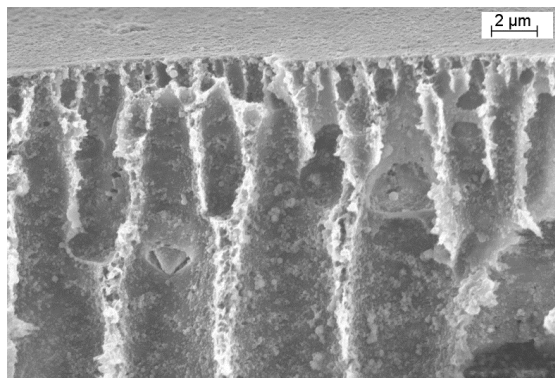


Figura 15: Fotomicrografia de uma membrana PES14% impregnada de partículas MIP.

A Tabela 6 reúne os dados de testes de permeabilidade em água, valores de viscosidade dinâmica da solução de polietersulfona em N-etil-2-pirrolidona, assim como o tamanho de poro médio da membrana sintetizada, obtido mediante um porômetro. A análise da Tabela 6 permite inferir que a adição de partículas à solução polimérica significa um aumento da viscosidade da solução polimérica. Isso decorre provavelmente das interações mais intensas entre as partículas dissolvidas, o polímero e o solvente. Após a técnica de inversão de fases, as nanopartículas, agora reticuladas na matriz polimérica, refletem na diminuição da permeabilidade em água. Isso se explica em função do adensamento e do aumento de espessura da camada seletiva com o enxerto de nanopartículas. O tamanho médio de poro da membrana parece, porém, ter aumentado com a presença de nanopartículas. Aqui se deve diferenciar entre tamanho médio de poro e porosidade. É provável que membranas impregnadas de partículas apresentem menores fluxos em função de oferecerem menor porosidade. Isto é, a membrana até pode ter um tamanho médio de poro maior, mas apresentará maior ou menor fluxo a depender da frequência destes poros ou, alternativamente, da porosidade. Ainda, membranas assimétricas apresentam fluxos maiores que membranas simétricas, mas existem diferentes formas de assimetria, que são decorrentes do processo de síntese. Além disso, a adição de nanopartículas pareceu aumentar a espessura da membrana, provavelmente em decorrência da maior viscosidade da solução polimérica e do conseqüente adensamento estrutural da membrana.

Tabela 6: Parâmetros característicos da membrana de PES 14 % (m/m)

Matriz polimérica PES 14 % (m/m)	Viscosidade da Sol. Polimérica [mPa.s]	Permeabilidade [L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹]	Tamanho Médio de Poro [nm]	Espessura da Membrana [μm]
isenta de partículas	279 ± 11	778,1 ± 54,9	133 ± 15,0	85,5 ± 1,0
com 30%(m/m) partículas MIP	561 ± 17	225,8 ± 50,1	204 ± 40,2	111,3 ± 1,6
com 30 % (m/m) partículas SPA-B11	611 ± 13	129 ± 32,3	214 ± 23,2	98,8 ± 3,1

A Figura 16 retrata testes dinâmicos de adsorção realizados em duplicata para membranas de polietersulfona isentas e impregnadas de nanopartículas poliméricas com o intuito de se diferenciarem as membranas quanto à sua capacidade de adsorção. A retenção de BPA (eixo das ordenadas à direita) corresponde à massa de BPA adsorvida (eixo das ordenadas à esquerda). Pode-se observar que a membrana impregnada de partículas MIP adsorveu melhor o bisfenol A. A membrana impregnada de partículas SPA-B11 também adsorveu BPA mais eficientemente do que a matriz polimérica isenta de partículas. Além disso, a realização do experimento em duplicata permitiu tomar como válida a hipótese de que a membrana pode ser regenerada quanto à sua capacidade de adsorção, sem que o seu desempenho seja afetado: a remoção de BPA pela membrana impregnada de MIP atingiu 92,0% e, pós-dessorção com EtOH, 91,4%. Para a membrana impregnada de partículas SPA-B11 a retenção foi de 90,0% e de 89,1%. Em contraste, a membrana isenta de nanopartículas apresentou retenção de 68,2% e de 67,5%.

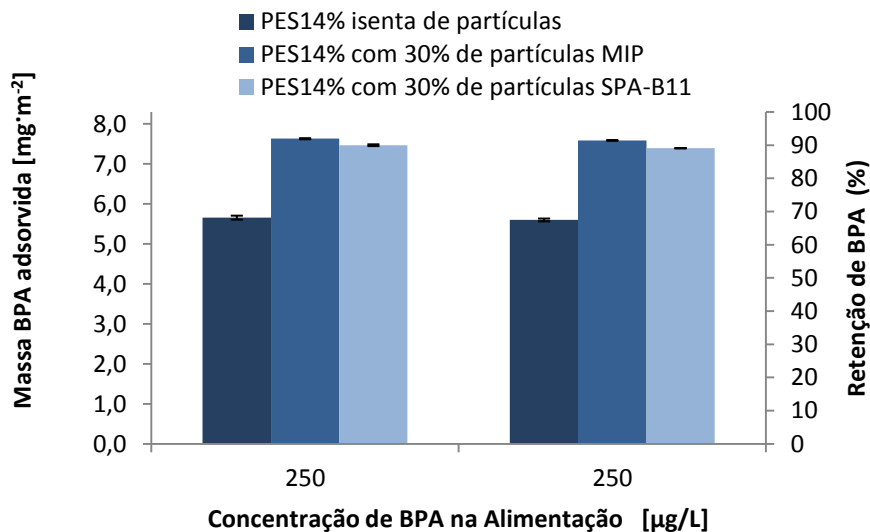


Figura 16: Experimento dinâmico de adsorção com membranas PES 14 %(m/m) isentas de partículas e com 30% de partículas MIP.

Na Figura 17 estão representados os resultados obtidos no estudo a respeito da influência do pH sobre a capacidade de adsorção de membranas de polietersulfona impregnadas ou não de nanopartículas. A Figura 17 indica que, em meios ácidos e neutros, a capacidade de adsorção de BPA pelas membranas impregnadas de partículas MIP e SPA fica em torno de 90% (dos 12,5 µg oferecidos à membrana). Em meios alcalinos, por outro lado, se observa uma redução drástica da retenção de BPA para todas as membranas testadas. Esse resultado sugere que valores baixos e intermediários de pH promovem a retenção adequada de BPA. Porém, uma vez ultrapassada a constante de dissociação ácida, pKa, do BPA, que está entre 9,6 e 10,2 (Zafra *et al.*, 2003), a molécula parece se dissociar. Por isso, o ocorrido em pH 11, isto é, a molécula perde um próton por uma carga negativa, assumindo a seguinte configuração: HO-C₁₅H₁₄-O⁻. É provável que a superfície da membrana também fique negativa em pHs altos em decorrência da presença de grupos sulfônicos, e assim o ânion de BPA não adsorve tão bem na membrana. Além disso, a solubilidade do BPA em água aumenta com o aumento do pH, e o BPA permanece preferencialmente em solução.

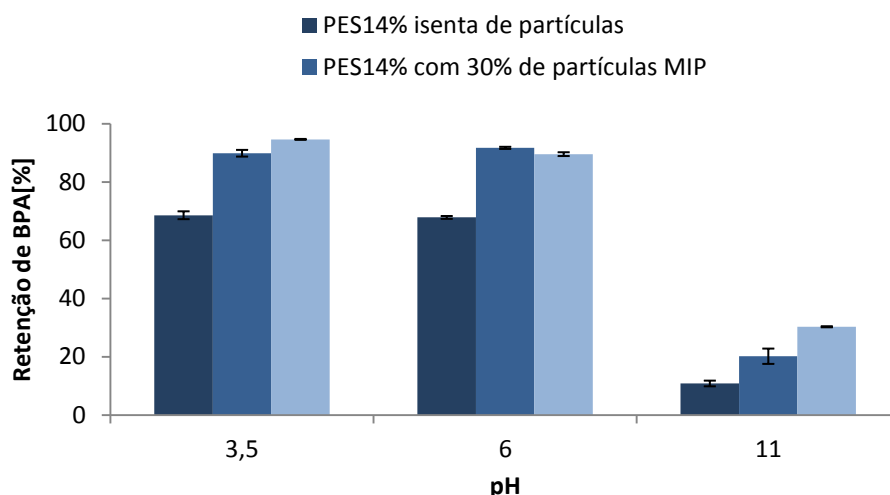


Figura 17: Investigação do efeito do pH sobre a adsorção de BPA em membranas de polietersulfona isentas de partículas, com 30% de partículas MIP e com 30% de partículas SPA-B11.

Na Figura 18 são apresentados os resultados de um experimento em que se ofereceram concentrações de bisfenol A à membrana muito superiores às aquelas presentes no meio ambiente. Buscou-se entender o comportamento de adsorção sob condições extremas de concentração. A análise da Figura 18 permite observar que, em todos os casos, a membrana impregnada de partículas adsorveu BPA mais eficientemente do que as membranas isentas de partículas, mesmo a concentrações elevadas. Além disso, se observa a reprodutibilidade da retenção de BPA pelas membranas após a etapa de dessorção com EtOH. Por exemplo, para a primeira etapa de adsorção, a uma concentração de alimentação de $1000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, com volume de 10 mL, foram adsorvidas $32,3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ de BPA pela membrana impregnada de nanopartículas de SPA-B11. Realizadas as etapas de dessorção e subsequente adsorção, o valor manteve-se praticamente constante: $31,6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$. As taxas de retenção foram, respectivamente, 96,0 e 94,1 %.

Outro efeito que se observa é a diminuição no percentual de adsorção com o aumento da massa de BPA oferecida à membrana. Isso pode ser explicado pela maior ocupação dos sítios de adsorção. Para uma concentração de $5000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, praticamente uma condição-limite, ainda se percebem taxas de retenção de 71,4 e 71,9%. Para que essa retenção seja melhorada, uma ideia seria a implementação de módulos em série, que poderiam resolver esse problema facilmente.

Uma abordagem mais minuciosa do experimento realizado na Figura 18 permite verificar o tempo requerido para que se fizesse necessária a regeneração do módulo de membrana, conforme o cálculo a seguir. Para isso, estima-se a concentração de BPA em águas residuais em $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ou, alternativamente, $10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, toma-se um fluxo médio típico por uma membrana de MF ou UF de $200 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e, por fim, considera-se uma retenção de 71% aceitável. Remoções de 71%, em se tratando de membranas de PES 15 % (m/m) impregnadas de MIP, significam aproximadamente $118 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ removidas, conforme a Figura 18. Entretanto, esta estimativa não é real, pois se exclui do cálculo qualquer outro efeito, senão o da adsorção de BPA

$$118 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2} \times \frac{1}{10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \times \frac{1}{200 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \text{h}}} = 59000 \text{ h}$$

É evidente que o cálculo serve apenas como elucidação para o fato de que a saturação dos sítios ativos de adsorção da membrana não seria um problema em escala industrial, porém levando em conta somente a adsorção de EDCs. Entretanto, deve-se considerar que o *fouling* é o que dita a frequência de regeneração da membrana, a qual, por sua vez, irá determinar a vida útil da membrana.

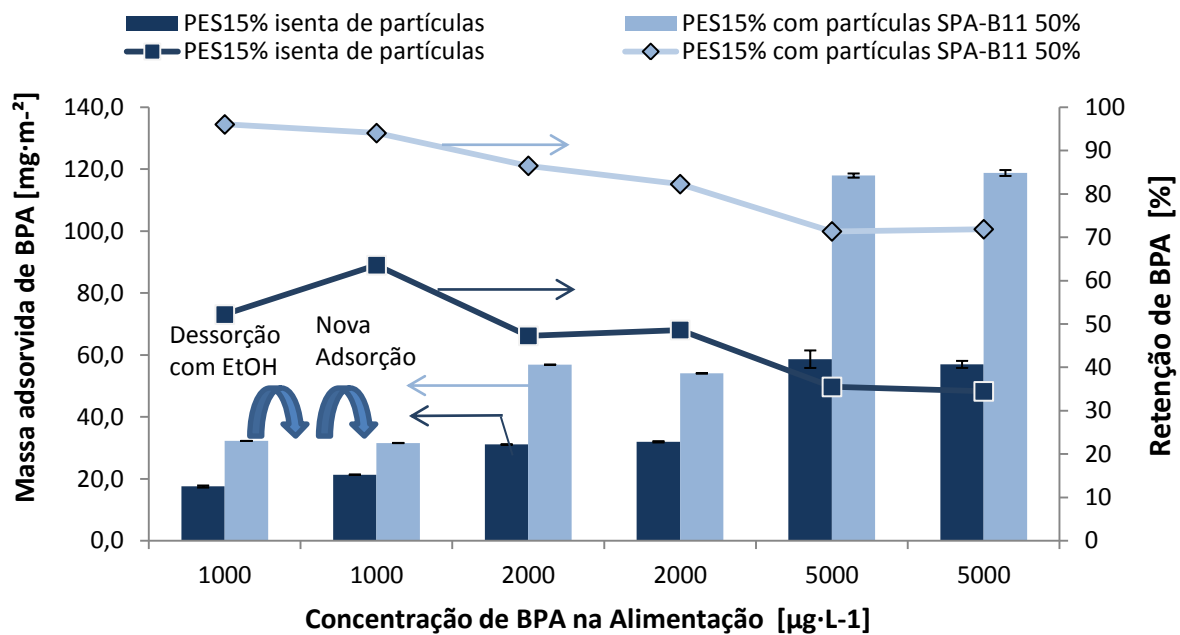


Figura 18: Experimento dinâmico de adsorção com membranas PES 15 %(m/m) isentas de partículas e com 50% de partículas SPA-B11- massa adsorvida e remoção de BPA em função da concentração de BPA na solução de alimentação.

4.4 Membranas Comerciais

Inicialmente se tentou trabalhar com concentrações da ordem de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, as quais são condizentes com as concentrações dos disruptores endócrinos no meio ambiente. A análise deu-se através do Analisador de Carbono Orgânico Total, da marca Shimadzu e modelo V CSH. O método utilizado foi o NPOC, de alta precisão. Porém se encontraram dificuldades ao se analisarem os dados, mesmo a concentrações de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, em decorrência da sensibilidade a variações, no sentido de que qualquer impureza contendo carbono acaba sendo detectada. Além disso, inclusive a concentração de carbono em água Milli-Q relevou-se superior à esperada. A título de curiosidade, a concentração de carbono presente na água Milli-Q, de condutividade 18,2 mS, foi em média 159,5 ppb com um desvio-padrão de 47,9 ppb, isto é, o valor máximo medido foi de 275,4 ppb e o mínimo, de 91,7 ppb – foram realizadas 20 medidas. Também devido a isso, foi impossível trabalhar a concentrações tão baixas. É provável que, além dos teores variáveis de carbono da água Milli-Q, o carbono despreendido do material po-

limérico da membrana, das partes de plástico da unidade de escoamento e do etanol utilizado para a lavagem da membrana tenham inviabilizado as análises.

De modo a contornar o problema apresentado, a concentração de alimentação e de incubação foi aumentada, e as medidas deram-se através de um espectrofotômetro. Mediante medidas de absorvância no comprimento de onda de 277 nm, referente à absorção de bisfenol A no espectro ultravioleta, tanto a concentração da amostra de permeado como a do banho de imersão após 96 horas, a 8 °C, foram determinadas. As membranas analisadas foram de PP e de PES. A curva-padrão, em que se interpolaram os valores de absorvância para se obterem valores de concentração de bisfenol A, se encontra no Anexo I. É importante observar que concentrações de bisfenol A da ordem de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ são muito superiores às aquelas encontradas no meio ambiente. Os experimentos aqui realizados visaram correlacionar o fenômeno de adsorção, sob condições extremas de concentração, com as propriedades da membrana: caráter hidrofóbico e tamanho de poro nominal.

Na Figura 19 estão apresentados os resultados obtidos para os experimentos estáticos de adsorção, nos quais foram utilizadas membranas comerciais de polietersulfona e polipropileno. É importante ter em mente que este tipo de experimento é diferente dos experimentos dinâmicos. A adsorção em experimentos estáticos se dá basicamente pela difusão das moléculas para dentro da membrana. Não se tem fluxo, trata-se de um experimento estático. Adotou-se escala logarítmica para facilitar a leitura do gráfico. Pôde-se observar que as membranas de polipropileno de MF (YK01 e YC01), as com maiores tamanhos de poro nominal, adsorveram bisfenol A mais eficientemente do que as membranas de polipropileno com menores tamanhos de poro (YL01 e YB01) de UF. A mesma tendência se observou com as membranas de polietersulfona: as membranas de MMC maior adsorveram bisfenol A mais eficientemente do que as membranas de menor MMC. Pode-se tentar explicar esse fenômeno em função de as membranas com maior tamanho de poro nominal ou MCC permitirem maior acesso aos sítios mais internos de adsorção, quando não existe pressão transmembrana. O acesso à estrutura mais interna da membrana pode ser limitado para membranas com poros ou MMC menores em função de a pressão capilar ter de ser vencida para que o poro possa ser ocupado.

As membranas de polipropileno de tamanho de poro nominal de 100 e 200 nm adsorveram praticamente iguais massas de bisfenol A, assim como as membranas de polietersulfona de 10 e 30 kDa, como se percebe na Figura 19. É provável que esse resultado decorra de outros parâmetros da membrana que afetam a adsorção, principalmente daqueles que dizem respeito à morfologia da membrana, como rugosidade, porosidade e tortuosidade. É de praxe que os fabricantes adicionem aditivos à membrana e modifiquem-na superficialmente. Por isso, fica complicado entender o comportamento da adsorção, pois os parâmetros da membrana parecem estar fortemente interligados entre si.

Ainda, os efeitos de hidrofiliabilidade devem ser levados em conta, no que se refere às características de molhabilidade da membrana, justamente porque a água “molha” a superfície de uma membrana dita hidrofílica, mas não o faz, quando se trata de uma superfície hidrofóbica. Por isso, como se confirma da Figura 19, membranas com maior tamanho de poro e maior hidrofiliabilidade permitem, além de adsorção superficial, adsorção no interior de sua estrutura, mesmo a uma pressão transmembrana nula. É importante evidenciar a diferença de adsorção entre membranas de PP e de PES. Claramente, as membranas de PES adsorveram menos bisfenol A em função de seu caráter menos hidrofóbico. Em se tratando da remoção de

disruptores endócrinos, porém, importante é escolher membranas suficientemente hidrofílicas, permitindo a passagem de água, mas também relativamente hidrofóbicas para que a adsorção de bisfenol A possa ser melhorada. Acredita-se que membranas de PES desempenhariam um bom papel na remoção de disruptores endócrinos, ainda mais se sofressem as modificações propostas neste trabalho. Ainda, é comum garantir um caráter mais hidrofílico para membranas de PP por meio de tratamentos superficiais, e esse procedimento acrescido, por exemplo, do enxerto de nanopartículas poliméricas poderia gerar remoções bastante adequadas. Vale perceber, ainda, que experimentos estáticos de adsorção não condizem com a realidade, no que se refere à capacidade de adsorção, visto que filtrações através de membranas são processos dinâmicos e não estáticos. Entretanto, a título de comparação entre membranas, os experimentos relevaram-se bastante adequados.

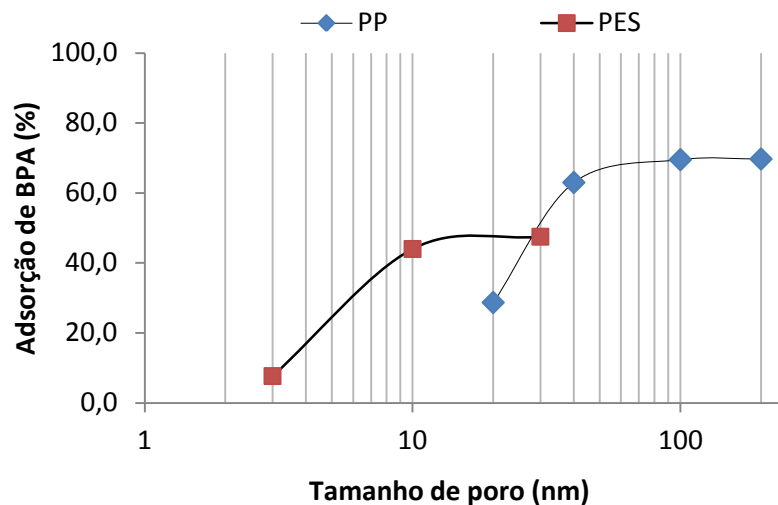


Figura 19: Experimentos estáticos de adsorção de BPA para membranas de polipropileno e polieter-sulfona com diferentes tamanhos de poro nominal.

Para experimentos dinâmicos de adsorção, analisaram-se somente as membranas de PP, os resultados estão apresentados na Figura 20. Como se percebe nesta figura, pôde-se relacionar o tamanho médio de poro da membrana com a capacidade de adsorção de bisfenol A. Observa-se também que o resultado obtido parece, à primeira vista, não condizer com o experimento estático de adsorção, onde se verificou uma diminuição na capacidade de adsorção com o aumento do tamanho de poro. Entretanto, trata-se de experimentos e abordagens diferentes. Como se observa para os experimentos dinâmicos, as membranas com menor tamanho de poro apresentam remoções de bisfenol A superiores e permeabilidades menores. A membrana de polipropileno YL01, com tamanho de poro médio de 20 nm, apresentou, em média, permeabilidade em água de $28 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e adsorveu 43% do bisfenol A disponível. A membrana com maior tamanho de poro analisada, a de 200 nm, apresentou permeabilidade em água de $1290 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, e sua retenção de bisfenol A foi mais baixa: 25,2 %.

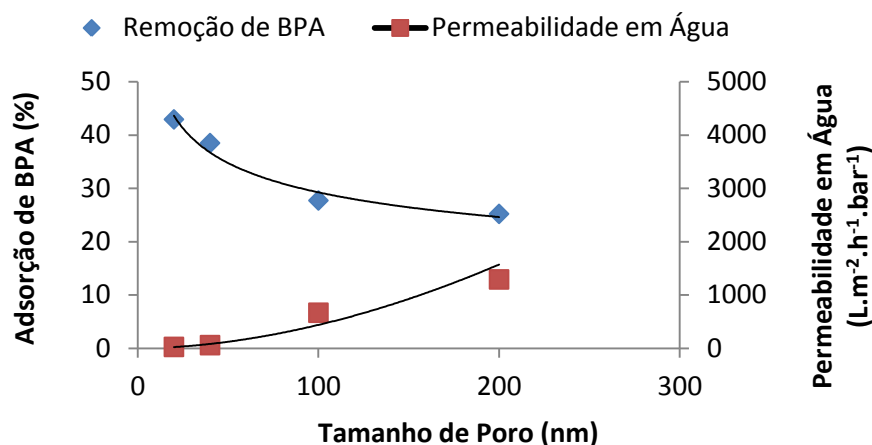


Figura 20: Experimentos dinâmicos de adsorção de BPA para membranas de polipropileno.

Para tentar explicar esse comportamento, faz-se uso da equação de Hagen-Poiseuille, que considera um fluxo incompressível de baixa viscosidade por poros aproximados por cilindros. A permeabilidade de uma membrana, definida pela equação de Hagen-Poiseuille, está inerentemente associada à sua porosidade e ao tamanho de poro:

$$\mathcal{P} = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau} \times \frac{1}{e}$$

onde \mathcal{P} é a permeabilidade, ε é a porosidade do material, μ é a viscosidade do fluido, τ é a tortuosidade do material e “e” é a espessura da camada de topo.

Assim, comparando-se membranas de igual material (PP) e do mesmo fabricante, por cuja estrutura se fazem passar soluções idênticas (μ é constante), a diminuição da permeabilidade poderia decorrer da diminuição da porosidade e do tamanho médio de poro, assim como do aumento da espessura da camada de topo e da tortuosidade. Pode-se associar a maior adsorção de bisfenol A em membranas de menores poros ao maior tempo de contato ou à menor permeabilidade, resultante da maior resistência à passagem da solução. A velocidade de escoamento é menor, e o efeito da camada limite de concentração é maior. Assim se tem um maior gradiente de concentração próximo à superfície interna dos poros e conseqüentemente maior adsorção; para maiores tamanhos de poros e maiores permeabilidades, a solução passa com uma maior velocidade através dos poros, minimizando o efeito de camada limite de concentração próximo à superfície dos poros.

Ainda, ao se compararem experimentos estáticos e dinâmicos de adsorção para membranas de polipropileno, pode-se observar alguns efeitos interessantes. A adsorção mostrou-se, via de regra, mais expressiva em experimentos estáticos de adsorção, à exceção da membrana de poro nominal de 20 nm, a qual adsorveu mais BPA no experimento dinâmico do que no estático. Como mencionado, poros mais estreitos impossibilitam a difusão para dentro da membrana, e menor área superficial se faz disponível. Acredita-se que esse efeito se explique pelo fato de a membrana, em testes estáticos de adsorção, ter ficado mais tempo em contato com a solução de BPA do que em testes dinâmicos. Além disso, a temperatura de 8 °C, a que os experimentos estáticos de adsorção foram conduzidos, contribuiu para a diferença na adsorção entre os experimentos.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As modificações de membrana propostas neste trabalho revelaram-se vantajosas. Assim, o enxerto de nanopartículas poliméricas adsorventes na matriz polimérica mostrou-se uma estratégia adequada para a remoção de disruptores endócrinos mediante processos de microfiltração e ultrafiltração. Fica evidente que membranas poliméricas poderiam sofrer modificações estruturais, e não somente superficiais, de modo a ficarem capacitadas a adsorver seletivamente. Modificar membranas estruturalmente pode ser, portanto, um campo bastante promissor. Ainda, o uso de membranas porosas como meio de separação de disruptores endócrinos de águas residuais mostrou-se aplicável industrialmente, caso um estudo mais aprofundado seja realizado. A estratégia também parece ter melhor relação custo-benefício do que outros métodos alternativos que vêm sendo empregados para a remoção de contaminantes emergentes. Algumas das vantagens seriam as baixas pressões requeridas e a não-formação de subprodutos, cujos efeitos tóxicos ou endócrinos muitas vezes se desconhecem, como no caso de processos oxidativos avançados.

Teve-se sucesso, ainda, em correlacionar a presença de nanopartículas poliméricas com vários parâmetros de um processo de separação por membranas, como fluxo, viscosidade da solução polimérica, tamanho de poro, porosidade e espessura da camada de topo da membrana. Basicamente, a adição de nanopartículas poliméricas implica o adensamento da estrutura da membrana e também da camada de topo, em função do aumento da viscosidade da solução polimérica, e tende a aumentar o tamanho médio de poro. É importante observar que o fluxo está estritamente relacionado tanto com a porosidade de uma membrana e quanto com os tamanhos de poro. A inserção de partículas leva, em decorrência da diminuição da porosidade, a fluxos um pouco menores, para a mesma concentração de polímero, mas ainda realizáveis, tanto em microfiltração como em ultrafiltração.

As membranas comerciais de microfiltração e ultrafiltração, por outro lado, se mostraram em alguns casos adequadas para a separação de bisfenol A, porém com remoção bastante inferior àquelas que podem ser obtidas por membranas modificadas como sugerido neste trabalho. É importante ter em mente que o “consumidor” não está a par das modificações superficiais de uma membrana comercial, tampouco tem conhecimento de quais aditivos foram usados para melhorar as características da membrana, como resistência mecânica, estabilidade química ou térmica, hidrofobicidade, etc. Por isso se deparou com certa complexidade ao se correlacionarem as propriedades da membrana com a adsorção em membranas comerciais. Dinamicamente, entretanto, membranas com menor tamanho de poro parecem ter maior efeito quanto à remoção de disruptores endócrinos, devido a efeitos de camada limite de concentração. Porém, mais uma vez, esta capacidade de adsorção poderia ser exaltada, se fossem enxertadas nanopartículas poliméricas na estrutura da membrana, possibilitando o uso de membranas porosas seletivas para o mesmo trabalho.

A problemática a respeito do *fouling*, inerente também a qualquer processo de separação por membranas, deve ser levada em conta, principalmente em se tratando do mecanismo de adsorção como meio de remoção do bisfenol A. A hidrofobicidade de uma membrana leva, em geral, a melhorias na adsorção de disruptores endócrinos, porém incorre em fluxos menores e, possivelmente, na adsorção não seletiva de compostos. Um estudo mais aprofundado

em relação a isso precisaria ser conduzido. Porém, uma vez que membranas de polietersulfona são comumente usadas em processos industriais, a despeito de seu caráter mais hidrofóbico, não se acredita que isso inviabilizaria a técnica. É de praxe, por exemplo, que se proceda com processos de hidrofiliação de superfícies para garantir fluxos permeados mais elevados e diminuir o *fouling*. A questão seria, então, analisar como e se esta hidrofiliação superficial poderia vir a prejudicar a capacidade de adsorção de uma membrana impregnada de nanopartículas adsorventes. Invariavelmente se fará necessário pré-tratar a alimentação e regenerar a membrana frequentemente, como em qualquer processo de separação por membrana, de modo a minimizar o efeito da saturação dos sítios de adsorção. A dessorção dos disruptores endócrinos poderia ser realizada facilmente ao se empregar etanol como agente eluente ou alguma solução aquosa de pH básico, como elucidado neste estudo.

À medida que cresce o conhecimento sobre os disruptores endócrinos, cresce também a lista de substâncias químicas que exibem características endócrinas. Isso é de esperar, até porque o sistema endócrino tem uma funcionalidade complexa e envolve uma variedade de compostos. Portanto, a remoção bem-sucedida está sujeita à variedade de propriedades químicas desses compostos. Ainda, deve-se atentar para que o concentrado gerado em módulos industriais de microfiltração e ultrafiltração seja apropriadamente disposto. Todavia, a maioria das plantas dispõe de tratamento convencional de águas residuais, não englobando processos de tratamento alternativo como carvão ativado, ozonização ou separação por membranas. Isso permite que estes disruptores endócrinos passem prontamente para o meio ambiente. A propriedade aditiva do efeito estrogênico, isto é, a sua possível acumulação na hidrosfera, atmosfera e na biosfera, inclusive ao longo da cadeia alimentar, é preocupante e a ela deve ser creditada a sua devida importância. Por fim, tentou-se chamar a atenção para a questão ambiental e propor que o dano ambiental possa estar sendo subestimado significativamente, razão pela qual se faz necessária a modernização do tratamento de águas residuais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Adams, C.; Wang, Y.; Loftin, K.; Meyer, M. (2002): Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. Em: *J. Env. Eng.*, 128, p. 253–260.
- [2] Adham, S.S.; Chiu, K.-P.; Gramith, K.; Oppenheimer, J. (2005): Development of a micro-filtration and ultrafiltration knowledge base. Em: *AWWA Research Foundation Report 1763*. American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO.
- [3] Auriol, Muriel; Filali-Meknassi, Youssef; Tyagi, Rajeshwar D.; Adams, Craig D.; Surampalli, Rao Y. (2006): Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. Em: *Process Biochemistry* 41 (3), p. 525–539.
- [4] Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.) (1997): Bisphenol A. Em: *BUA-Stoffberichte* (203), Stuttgart: Hirzel.
- [5] Bing-zhi, Dong; Hua-qiang, Chu; Lin, Wang; Sheng-ji, Xia; Nai-yun, Gao (2010): The removal of bisphenol A by hollow fiber microfiltration membrane. Em: *Desalination* 250 (2), p. 693–697.
- [6] Bolong, N.; Ismail, A.F; Salim, M.R; Matsuura, T. (2009): A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Em: *Desalination* 239 (1-3), p. 229–246.
- [7] Braunrath, R.; Podlipna, D.; Padlesak, S.; Cichna-Markl, M. (2005): Determination of bisphenol A in canned foods by immunoaffinity chromatography, HPLC, and fluorescence detection. In: *J Agric Food Chem* 53 (23), p. 8911-8917.
- [8] Calafat, A.M.; Ye, X.; Wong, L.Y.; Reidy J.A.; Needham, L.L. (2008): Exposure of the US population to bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol. Em: *Environmental Health Perspectives* 116(1), p. 39-44.
- [9] Calafat, Antonia M.; Kuklennyik, Zsuzsanna; Reidy, John A.; Caudill, Samuel P.; Ekong, John; Needham, Larry L. (2005): Urinary Concentrations of Bisphenol A and 4-Nonylphenol in a Human Reference Population. Em: *Environ. Health Perspect.* (113), p. 391-395.
- [10] Caroline M. Markey, Perinaaz R. Wadia, Beverly S. Rubin, Carlos Sonnenschein and Ana M. Soto (2005): Long-Term Effects of Fetal Exposure to Low Doses of the Xenoestrogen Bisphenol-A in the Female Mouse Genital Tract. Em: *Biology of Reproduction*, 72 (6), 1344-1351.
- [11] Chen, P.; Linden, K.; Hinton, D.; Kashiwada, S.; Rosenfeldt, E.; Kullman, S. (2006): Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. Em: *Chemosphere* 65 (7), p. 1094–1102.
- [12] Churchouse, Steve; Wildgoose, Duncan (1999): Membrane bioreactors hit the big time – from lab to full-scale application. MBR2 – Proc. 2nd Intl. Mtg Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, Cranfield University, Cranfield, UK, 9 p.
- [13] Deborde, Marie; Rabouan, Sylvie; Mazellier, Patrick; Duguet, Jean-Pierre; Legube, Bernard (2008): Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. Em: *Water Research* 42 (16), p. 4299–4308.

- [14] Dekant, Wolfgang; Völkel, Wolfgang (2008): Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: Methods, results and assessment of environmental exposures. Em: *Toxicology and Applied Pharmacology* 228 (1), p. 114–134.
- [15] Edmonds, John S.; Nomachi, Makoto; Terasaki, Masanori; Morita, Masatoshi; Skelton, Brian W.; White, Allan H. (2004): The reaction of bisphenol A 3,4-quinone with DNA. Em: *Biochemical and Biophysical Research Communications* 319 (2), p. 556–561.
- [16] European Commission (2001): Pollutants in urban wastewater sludge. London
- [17] European Commission (EC) (2008): Updated European Risk Assessment Report 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol A). Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- [18] Food and Drug Administration (FDA) (2010): U.S. Update on Bisphenol A for Use in Food Contact Applications.
- [19] Fu, Pingqing; Kawamura, Kimitaka (2010): Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere. Em: *Environmental Pollution* 158 (10), p. 3138–3143.
- [20] Geens, Tinne; Roosens, Laurence; Neels, Hugo; Covaci, Adrian (2009): Assessment of human exposure to Bisphenol-A, Triclosan and Tetrabromobisphenol-A through indoor dust intake in Belgium. In: *Chemosphere* (76), S. 755–760.
- [21] Gehring, Martin (2004): Dissertation: Verhalten der endokrin wirksamen Substanz Bisphenol A bei der kommunalen Abwasserentsorgung. Technische Universität Dresden, Pirna.
- [22] Halling-Sørensen, B.; Nors Nielsen, S.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten Lützhøft, H. C.; Jørgensen, S. E. (1998): Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. In: *Chemosphere*, 36 (2), p. 357-393.
- [23] Hirata, T.; Hashimoto, A. (1998): Experimental assessment of efficacy of microfiltration and ultrafiltration for *Cryptosporidium* removal. Em: *Wat. Sci. Tech.*, 38 (12), p. 103–107.
- [24] Howdeshell, Kembra L.; Hotchkiss, Andrew K.; Thayer, Kristina A.; Vandenberg, John G.; vom Saal, Frederick S. (1999): Environmental toxins: Exposure to bisphenol A advances puberty. Em: *Nature* (401), p. 763-764
- [25] Hu, J. Y.; Cheng, S.; Aizawa, T.; Terao, Y.; Kunikane, S. (2003): Products of aqueous chlorination of 17 β -estradiol and their estrogenic activities. Em: *Environ. Sci. Technol.* 37, p. 5665–5670
- [26] Huber, M. Marc.; Göbel, Anke; Joss, Adriano; Hermann, Nadine; Löffler, Dirk; Mcardell, Christa S.; Siegrist, Hansruedi; Ternes, Thomas A.; von Gunten, Urs (2005): Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. Em: *Environ. Sci. Technol.* (39), p. 4290–4299.
- [27] Hunt, Patricia A.; Koehler, Kara E.; Susiarjo, Martha; Hodges, Craig A.; Ilagan, Arlene; Voigt, Robert C.; Thomas, Sally; Thomas, Brian F.; Hassold, Terry J. (2003): Bisphenol A Exposure Causes Meiotic Aneuploidy in the Female Mouse Em: *Current Biology*, 13 (7), p. 546-553.
- [28] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2000): Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, Rio de Janeiro, p. 2002.
- [29] Jacangelo, J.G.; Adham, S.S.; Laine, J.-M (1995): Mechanism of *Cryptosporidium*, *Giardia*, and MS2 virus removal by MF and UF. Em: *J. AWWA*, 87 (9), p. 107–121.

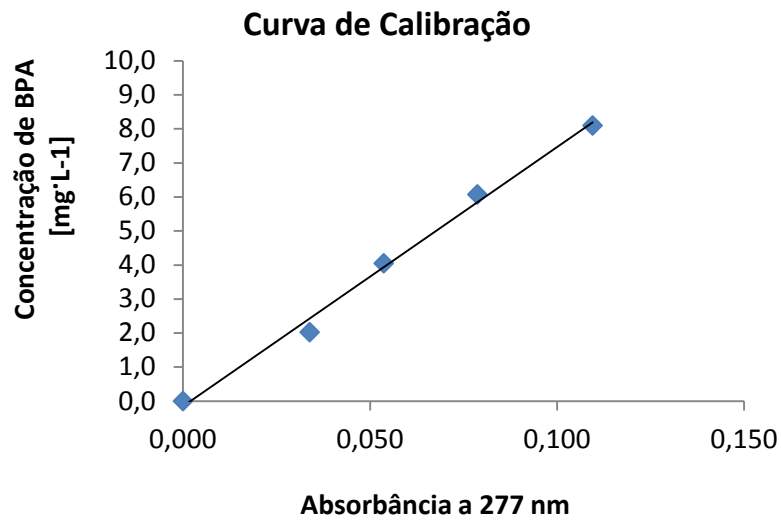
-
- [30] Johnson, AC; Sumpter, JP (2001): Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. Em: *Environ. Sci. Technol.*, (35), p.4697–4703.
- [31] Kang, J.H.; Kondo, F. (2002): Bisphenol A degradation by bacteria isolated from river water. In: *aect 43* (3), S. 265-269.
- [32] Kasprzyk-Hordern, Barbara; Dinsdale, Richard M.; Guwy, Alan J. (2010): Response to Randhir P. Deo and Rolf U. Halden's comments regarding 'The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters' by Kasprzyk-Hordern *et al.* Em: *Water Research* 44 (8), p. 2688–2690.
- [33] Kuch, Holger M.; Ballschmiter, Karlheinz (2001): Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. Em: *Environ. Sci. Technol.* (35), p.. 3201–3206.
- [34] Kuster, M.; Azevedo, D.A; López Alda, M.J de; Aquino Neto, F.R; Barceló, D. (2009): Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). Em: *Environment International* 35 (7), p. 997–1003.
- [35] Landfester, K. (2006): Review - Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. P. 231-279.
- [36] Lee, Jiho; Lee, Byoung C.; Ra, Jin S.; Cho, Jaeweon; Kim, In S.; Chang, Nam I. (2008): Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. Em: *Chemosphere* 71 (8), p. 1582–1592.
- [37] Maffini, Maricel V.; Rubin, Beverly S.; Sonnenschein, Carlos; Soto, Ana M. (2006): Endocrine disruptors and reproductive health: The case of bisphenol-A. Em: *Molecular and Cellular Endocrinology* 254-255, p. 179–186.
- [38] Markey, Caroline M.; Rubin, Beverly S.; Soto, Ana M.; Sonnenschein, Carlos (2002): Endocrine disruptors: from Wingspread to environmental developmental biology. Em: *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* 83 (1-5), p. 235–244.
- [39] Mastrup, M.; Jensen, R.L.; Schäfer, A.I.; Khan, S. (2001): Fate modeling - an important tool for water recycling. Em: *Schäfer, A.I.; Sherman, P.; Waite, T.D. (2001): Recent advances in water recycling technologies*, p. 103–112.
- [40] Moreira, D.S.; Aquino, S.F.; Afonso, R.J.C.F.; Santos, E.P.P.C.; De Padua, V.L. (2009): Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. Em: *Environ. Technol.* (30), p. 1041–1049.
- [41] Moriyama, K., Matsufuji, H., Chino, M., Takeda, M. (2004): Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol. Em: *Chemosphere* 2:55 (8), p. 39–47.
- [42] Muñoz-de-Toro, Monica; Markey, Caroline M.; Wadia, Perinaaz R.; Luque, Enrique H.; Rubin, Beverly S., Sonnenschein, Carlos; Soto, Ana M (2005): Perinatal Exposure to Bisphenol-A Alters Peripubertal Mammary Gland Development in Mice. Em: *Endocrinology* 146 (9), p. 4138 – 4147.
- [43] Nghiem, L.D.; Manis, A.; Soldenhoff, K.; Schäfer, A.I. (2004): Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. Em: *J. Membr. Sci.* (242), p. 37–45.
- [44] NTP-CERHR. (2008): NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Bisphenol A. Em: *Report NIH Publication No. 08*, p. 59-94.

- [45] Ohko, Y.; Iuchi, K-I.; Niwa, C.; Tatsuma, T.; Nakashima, T.; Iguchi, T. (2002): 17Beta-estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. Em: *Environ. Sci. Technol.*, p. 36–81.
- [46] Ohlrogge, K.; Ebert, K. (2006): *Membranen – Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*; Wiley-VCH; Geesthacht, 545 p.
- [47] Peinemann, Klaus-Viktor und Nunes, Suzana Pereira (2010): *Membranes for Water Treatment*. Wiley-VCH, Geesthacht, 215 p.
- [48] Petrovic, Mira; Diaz, Alfredo; Ventura, Francesc; Barceló, Damiá (2003): Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production. Em: *Environ. Sci. Technol.* (37), p. 4442–4448.
- [49] Schäfer, AI; Waite, TD (2002): Removal of endocrine disrupters in advanced treatment—the Australian approach. Em: *Preedings of the IWA World Water Congress, Workshop Endocrine Disruptors, IWA Specialist Group on assessment and control of hazardous substances in water* (ACHSW); p. 37–51.
- [50] Schrotter, Jean-Christophe; Schrotter, Bengu Bozkaya (2010): Current and Emerging Membrane Processes for Water Treatment. Em: *Membranes for Water Treatment*, p. 53–88.
- [51] Setti, A.A.; Lima, J.E.F.W.; Chaves, A.G.M.; Pereira, I.C. (2000): *Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos*, 2ªed. Brasília ANEEL - ANA, 2001. 328 p.
- [52] Siegrist, Hansruedi; Joss, Adriano (2004): Mikro- und Ultrafiltration. Em: *Verfahrenstechnik der Abwasserreinigung - Physikalische und chemische Verfahren*, p.1-42
- [53] Silva, Elisabete; Rajapakse, Nissanka; Kortenkamp, Andreas (2002): Something from “nothing”— eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. Em: *Environ. Sci. Technol.* (36), p. 1751–1756.
- [54] Snyder, Shane A.; Adham, Samer; Redding, Adam M.; Cannon, Fred S.; DeCarolis, James; Oppenheimer, Joan (2007): Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Em: *Desalination* 202 (1-3), p. 156–181.
- [55] Sonnenschein, Carlos; Soto, Ana M. (1998): An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. Em: *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*. 65 (1-6), p. 143-150
- [56] Svenson, A.; Allard, A-S.; Ek, M. (2003): Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. Em: *Water Res*, p. 33:44.
- [57] Takayanagi, S.; Tokunaga, T.; Liu, X.; Okada, H.; Matsushima, A.; Shimohigashi, Y. (2006): Endocrine disruptor bisphenol A strongly binds to human estrogen-related receptor γ (ERR γ) with high constitutive activity. Em: *Toxicology Letters* 167 (2), p. 95–105.
- [58] Tan, B.L.L.; Mustafa, A.M. (2003): Leaching of bisphenol A from new and old babies’ bottles, and new babies’ feeding teats. Em: *Asia-Pacific Journal of Public Health* 15 (2), p. 118-123.
- [59] Ternes T.A.; Stuber, J.; Herrmann, N.; McDowell, D.; Ried, A.; Kampmann, M. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Em: *Water Res* 2003; 37: 19, p. 76–82.

-
- [60] Ternes T.A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R.D.; Servos, M. (1999): Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. Em: *Sci Total Environ* 225, p. 81–90.
- [61] Timms, B.G.; Howdeshell, K.L.; Barton, L.; Bradley, S.; Richter, C.A.; vom Saal, F.S. (2005): Estrogenic chemicals in plastic and oral contraceptives disrupt development of the fetal mouse prostate and urethra. Em: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, p. 7014–7019.
- [62] Turner, N.C.; Reis-Filho, J.S (2006): Basal-like breast cancer and the BRCA1 phenotype. Em: *Oncogene* 25, p. 5846–5853.
- [63] Vaihinger, D.; Landfester, K.; Kräuter, I.; Brunner, H.; Tovar, G. E. M. (2002): Molecularly imprinted polymer nanospheres as synthetic affinity receptors obtained by miniemulsion polymerisation. Em: *Macromol. Chem. Phys.* (203), p. 1965–1973.
- [64] Van der Bruggen, B.; Everaert, K.; Wilms, D.; Vandecasteele, C. (2001): Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. Em: *J. Membr. Sci.*, 193 (2), p. 239–248.
- [65] Vandenberg, L.; Hauser, R.; Marcus, M.; Olea, N.; Welshons, W. (2007): Human exposure to bisphenol A (BPA). Em: *Reproductive Toxicology* 24, p. 139–177.
- [66] Vieno, N.M.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L. (2006): Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. Em: *Env. Technol.* (27), p. 183–192.
- [67] vom Saal, F.S.; Hughes, C. (2005): An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. Em: *Environ. Health Perspect.* 113 (8), p. 926-933.
- [68] Wang, X.; Porter, W.; Krishnan, V.; Narasimhan, T.R.; Safe, S. (1993): Mechanism of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*P*-dioxin (TCDD)-mediated decrease of the nuclear estrogen receptor in MCF-7 human breast cancer cells. Em: *Molecular and Cellular Endocrinology*, Volume 96, Issues 1-2, October 1993, p. 159-166.
- [69] Westerhoff, Paul; Yoon, Yeomin; Snyder, Shane; Wert, Eric (2005): Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. Em: *Environ. Sci. Technol.* (39), p. 6649–6663.
- [70] Wolstenholme, Jennifer T.; Rissman, Emilie F.; Connelly, Jessica J. (2011): The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. In: Em: *Hormones and Behavior* 59 (3), p. 296–305.
- [71] Worrall, Fred; Besien, Tim; Kolpin, Dana W. (2002): Groundwater vulnerability: interactions of chemical and site properties. Em: *The Science of The Total Environment*, Volume 299, Issues 1-3, 1 November 2002, p. 131-143.
- [72] Wozniak, A.L.; Bulayeva, N.N.; Watson, C.S. (2005): Xenoestrogens at picomolar to nanomolar concentrations trigger membrane estrogen receptor-alpha-mediated Ca²⁺ fluxes and prolactin release in GH3/B6 pituitary tumor cells. Em: *Environ. Health Perspect.* 113 (4), pg. 431-439.
- [73] Ying, G.G.; Kookana, R.S. (2005): Sorption and degradation of estrogen-like endocrine disrupting chemicals in soil. Em: *etc* 24 (10), p. 2640-2645.
- [74] Ying, G.G.; Kookana, R.S.; Waite, T.D. (2004): Endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in reclaimed water in Australia. Em: Australian Water Conservation Reuse Research Program, 2004.

- [75] Yoon, Yeomin; Westerhoff, Paul; Snyder, Shane A.; Wert, Eric C. (2006): Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. Em: *Journal of Membrane Science* 270 (1-2), p. 88–100.
- [76] Zafra, A.; del Olmo, M.; Suarez, B.; Hontoria, E.; Navalon, A.; Vilchez, J.L (2003): Gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives in urban wastewater. Em: *Water Res.* 37 (4), p. 735–742

ANEXO I



Neste anexo se encontra a curva-padrão utilizada para testes estáticos e dinâmicos de adsorção de bisfenol A, usando o espectrofotômetro referido no trabalho.