

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Remoção de Bisfenol A de Águas  
Contaminadas através de Processos de  
Separação por Membranas e de Sorção**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Renata Dal Magro

**Porto Alegre**

**2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# **Remoção de Bisfenol A de Águas Contaminadas através de Processos de Separação por Membranas e de Sorção**

Renata Dal Magro

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de  
Transporte e Operações Unitárias

**Orientadores:**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Isabel Cristina Tessaro**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liliana Amaral Féris**

**Co-orientador:**

**Dr. Maurício Kipper da Silva**

**Porto Alegre**

**2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Remoção de Bisfenol A de Águas Contaminadas através de Processos de Separação por Membranas e de Sorção*, elaborada por Renata Dal Magro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Débora Jung Luvizetto Faccin

---

Prof. Dr. Elvis Carissimi

---

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

*“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar.  
É melhor tentar, ainda que em vão que sentar-se, fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder.  
Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver.”*

*Martin Luther King*

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus, por todas as oportunidades maravilhosas que me proporcionou até hoje. Por sempre me mostrar o caminho para seguir em frente.

Às professoras Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro e Dr<sup>a</sup>. Liliana Amaral Féris e ao Dr. Maurício Kipper da Silva, meus orientadores, pelos valiosos ensinamentos e incentivo. Sempre dispostos a compartilhar seus conhecimentos.

Aos bolsistas Adriano e Elen pela colaboração nas tarefas.

Ao meu companheiro de todas as horas Adilson. Sempre ao meu lado, incentivando-me nos momentos em que mais precisei e comemorando comigo as vitórias alcançadas.

Aos meus pais Clovis e Ledilce, que me presentearam com a educação e caráter dos quais sempre me serviram de exemplo.

Ao meu irmão Renan, pelo apoio e companheirismo.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, pela disponibilidade e auxílio no manuseio dos equipamentos.

A todos os colegas do mestrado, sempre dispostos a colaborar.

Muito obrigada!

Renata Dal Magro

## Resumo

Os desreguladores endócrinos, como o bisfenol A (BPA), são compostos encontrados na água em concentrações da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$ , sendo por isso também denominados micropoluentes. Sua presença, mesmo em baixas concentrações, pode causar prejuízos aos organismos expostos. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a remoção de BPA por membranas de ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI) e por carvão ativado granular (CAG). Essas técnicas têm a vantagem de não gerar subprodutos que também podem ser tóxicos. Nos estudos foram realizados experimentos para remoção do BPA através de membrana PL-1 (celulose regenerada de 1 kDa), Sy-10 (polietersulfona de 10 kDa) e membrana de OI (poliamida) reutilizada, com concentração inicial de  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  de BPA. Para a membrana Sy-10, foram testados os pHs 7 e 10. Os ensaios de adsorção foram realizados com CAG (1-2mm) em frascos contendo 100 mL da solução de BPA, com 0,5 g de CAG para cada frasco. As variáveis testadas foram pH, tempo de contato e concentração inicial na ordem de  $\text{mg.L}^{-1}$ . Adicionalmente, foi testada a concentração inicial de  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  de BPA em experimento de adsorção. Os resultados obtidos mostraram que a capacidade da membrana Sy-10 para remoção de BPA foi superior, chegando a cerca de 90% de remoção, em contraposição aos 20% encontrados para PL-1. A membrana de OI apresentou remoções de cerca de 95%. A influência do pH (7 e 10) na remoção do BPA para a membrana Sy-10 não mostrou-se significativa. Nos ensaios de adsorção, analisando diferentes valores de pH, obteve-se eficiência de 93% para pH 7. Ensaios de variação do tempo de contato com CAG mostraram que o equilíbrio é atingido nos primeiros 10 minutos para a maior concentração e em 40 minutos para a menor concentração testada, de  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ . O estudo do efeito da concentração inicial de BPA na adsorção mostrou que a remoção aumenta com o aumento da concentração inicial do poluente. Conclui-se que tanto a adsorção em CAG quanto membranas são boas alternativas para a remoção de BPA de soluções aquosas. As duas técnicas poderiam ser usadas conjuntamente, sendo que o concentrado do processo com membranas poderia ser submetido à adsorção por CAG.

Palavras-chave: bisfenol A; carvão ativado; membranas; ultrafiltração; osmose inversa.

## Abstract

Endocrine disrupting chemicals, such as bisphenol A (BPA) compounds, are found in water at concentrations of the order of  $\mu\text{g.L}^{-1}$  or  $\text{ng.L}^{-1}$  is therefore also known micropollutants. His presence, even at low concentrations, can cause damage to exposed organisms. In this context, the aim of this study was to evaluate the removal of BPA by ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO) membranes and granular activated carbon (GAC). These techniques have the advantage of not generating by-products can also be toxic. In the studies were performed experiments to remove the BPA by PL-1 (1 kDa regenerated cellulose), Sy-10 (10 kDa polyethersulfone) and RO (polyamide) reused membranes, with initial concentration of  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  of BPA. For Sy-10 membrane pHs 7 and 10 were tested. The adsorption experiments were carried out with GAC (1-2mm) in flasks containing 100 mL of the BPA solution and 0.5 g of GAC to each vial. The variables tested were pH, contact time and initial concentration on the order of  $\text{mg.L}^{-1}$ . Additionally, we tested the initial concentration of  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  of BPA in adsorption experiment. Results showed that the capacity of Sy-10 membrane to remove BPA was higher, reaching approximately 90% removal, as opposed to the 20% found to PL-1. The RO membrane showed removal of about 95%. The influence of pH (7 and 10 ) in the removal of BPA onto the membrane Sy - 10 was not significant. In adsorption tests, analyzing different pH values was obtained efficiency from 93% to pH 7. Testing time variation of contact GAC showed that equilibrium is reached in the first 10 minutes to the largest concentration and 40 minutes to the lowest concentration tested,  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ . The study of the effect of the initial concentration of BPA in the adsorption showed that removal increases with increase in the initial concentration of the pollutant. It was concluded that both the GAC adsorption as membranes are good alternatives for the removal of the BPA aqueous solutions. The two techniques could be used together, with the concentrate from the membrane process could be subjected to adsorption GAC.

Keywords: bisphenol A; activated carbon; membranes; ultrafiltration; reverse osmosis.

# Sumário

<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
2.1 Desreguladores endócrinos.....	5
2.2 Problemática e efeitos dos desreguladores endócrinos .....	7
2.3 Tipos de desreguladores endócrinos.....	10
2.3.1 Estrogênios .....	10
2.3.2 Bisfenol A .....	11
2.3.3 Outros desreguladores endócrinos .....	16
2.4 Métodos de análise.....	17
2.4.1 Extração .....	20
2.4.2 Derivatização e detecção por cromatografia gasosa .....	20
2.4.3 Carbono orgânico dissolvido (COD).....	21
2.4.4 Espectrofotometria UV/visível .....	22
2.4.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	22
2.4.6 Validação de métodos analíticos.....	23
2.5 Panorama brasileiro e mundial .....	26
2.6 Processos de separação por membranas .....	31
2.6.1 Membranas .....	34
2.6.2 Permeabilidade e fluxo permeado.....	36
2.6.3 Capacidade seletiva .....	39
2.6.4 Polarização por concentração.....	40
2.6.5 Fouling .....	42
2.6.6 Compactação .....	43
2.6.7 Módulos.....	43
2.7 Sorção .....	45
2.7.1 Tipos de sorção e propriedades.....	45
2.7.2 Processo de adsorção com carvão ativado.....	46
2.7.3 Ativação do carvão.....	47
2.7.4 Fatores que influenciam a sorção .....	48
2.8 Técnicas utilizadas para remoção dos desreguladores endócrinos .....	49
2.8.1 Processos com membranas.....	49
2.8.2 Sorção.....	56
2.8.3 Ozonização .....	59
2.8.4 Outros .....	60
2.9 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica.....	61
<b>Materiais e Métodos.....</b>	<b>62</b>
3.1 Reagentes usados nos experimentos.....	62

3.1.1 Solução de BPA .....	63
3.2 Experimentos com membranas .....	63
3.2.1 Equipamento de filtração.....	63
3.2.2 Membranas .....	67
3.2.3 Compactação das membranas .....	68
3.2.4 Medidas de permeância .....	68
3.2.5 Medidas de retenção observada .....	68
3.2.6 Medidas de remoção de BPA.....	69
3.3 Experimentos de adsorção .....	71
3.4 Análises realizadas.....	72
3.4.1 Medidas de pH .....	72
3.4.2 Medida de condutividade elétrica .....	72
3.4.3 Espectrofotometria UV/Visível.....	73
3.4.4 Cromatografia líquida de alta eficiência .....	74
3.4.4.1 Preparação das amostras .....	74
3.4.4.2 BPA.....	74
3.4.4.3 PEG .....	75
3.4.5 Validação de métodos analíticos.....	75
<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>77</b>
4.1 Parâmetros analíticos .....	77
4.1.1 Espectrofotometria UV/Visível.....	77
4.1.2 Cromatografia líquida - CLAE-DAD.....	78
4.2 Caracterização das membranas.....	78
4.2.1 Compactação .....	78
4.2.2 Permeância hidráulica.....	81
4.2.3 Medidas de retenção.....	82
4.3 Resultados com membranas .....	85
4.3.1 Coleta e conservação de amostras .....	86
4.3.2 Comparação entre as diferentes membranas .....	86
4.3.3 Variação do pH .....	89
4.4 Resultados de adsorção com CAG.....	93
4.4.1 Variação do pH .....	93
4.4.2 Variação do tempo de contato .....	95
4.4.3 Variação da concentração inicial.....	97
<b>Conclusões e sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>100</b>
5.1 Conclusões.....	100
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	101
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>103</b>
<b>Repetição dos experimentos com membranas.....</b>	<b>113</b>

<b>Análise ANOVA de fator único e teste de Tukey para os experimentos de adsorção em carvão ativado granular (CAG).....</b>	<b>115</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Símbolos e Abreviaturas .....</b>	<b>xiv</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Formas de transporte dos micropoluentes para os mananciais. (adaptado de Pádua (2009)).	6
<b>Figura 2.2:</b> Número de publicações citando o bisfenol, de acordo com pesquisa da presença desta palavra no título, resumo e palavras-chave de periódicos (adaptado de ScienceDirect (2013)).	9
<b>Figura 2.3:</b> Mecanismos de atuação dos DEs (adaptado de Bila (2005)).	10
<b>Figura 2.4:</b> Estrutura química dos estrogênios: a) 17 $\alpha$ -etinilestradiol, b) 17 $\beta$ -estradiol e c) estrona.	11
<b>Figura 2.5:</b> Estrutura química do BPA.	12
<b>Figura 2.6:</b> Diagrama da distribuição de espécies químicas de BPA em função do pH (adaptado de Dong <i>et al.</i> (2010)).	14
<b>Figura 2.7:</b> Esquema de síntese de resina de policarbonato (adaptado de Rykowska e Wasiak (2006)).	15
<b>Figura 2.8:</b> Reação de derivatização do BPA com anidrido trifluoracético (TFAA) (adaptado de Costa (2008)).	21
<b>Figura 2.9:</b> Desenho esquemático representando as características dos PSM que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz (adaptado de Mierzwa <i>et al.</i> (2008)).	33
<b>Figura 2.10:</b> Representação da estrutura de membranas isotópicas (adaptado de Habert <i>et al.</i> (2006)).	35
<b>Figura 2.11:</b> Representação da estrutura de membranas anisotópicas (adaptado de Habert <i>et al.</i> (2006)).	35
<b>Figura 2.12:</b> Fluxo permeado ( $J_v$ ) de água versus pressão transmembrana ( $\Delta p$ ), para membranas de MF, UF, NF, indicando a permeância (P) (adaptado de Habert <i>et al.</i> (2006)).	38
<b>Figura 2.13:</b> Representação de <i>fouling</i> superficial e interno em membrana de UF (adaptado de Baker (2004)).	42
<b>Figura 3.1:</b> Fotografia do sistema de bancada de filtração por membranas.	64
<b>Figura 3.2:</b> Representação esquemática da unidade de bancada de filtração (adaptado de Kraemer (2009)).	65
<b>Figura 3.3:</b> Desenho esquemático representando a vista superior da parte superior, vista superior da parte inferior e vista lateral do módulo de membrana (adaptado de Silva (2005)).	66
<b>Figura 3.4:</b> (a) Fotografia do Agitador de Wagner e (b) sistema de filtração a vácuo utilizados nos experimentos de adsorção.	72
<b>Figura 3.5:</b> Faixas de transmitância para vários materiais ópticos (adaptado de Skoog <i>et al.</i> (2006)).	73
<b>Figura 3.6:</b> Varredura da solução de BPA a 100 mg.L <sup>-1</sup> no espectrofotômetro UV/Visível.	74
<b>Figura 4.1:</b> Fluxo permeado em função do tempo para os experimentos de compactação da membrana PL-1. Pressão de 6 bar.	79
<b>Figura 4.2:</b> Fluxo permeado em função do tempo para os experimentos de compactação da membrana Sy-10. Pressão de saída de 6 bar.	80

<b>Figura 4.3:</b> Retenção observada ( $R_{obs}$ ) de polietilenoglicol de diferentes massas molares em função da pressão para a membrana PL-1.....	83
<b>Figura 4.4:</b> Retenção média de PEG para a membrana PL-1 em função da massa molar.....	84
<b>Figura 4.5:</b> Retenção salina ( $R_{sal}$ ) da membrana de OI em função da pressão. ....	85
<b>Figura 4.6:</b> Remoção de BPA para as membranas PL-1, Sy-10 e OI (pH: 7,0 e concentração inicial: $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	88
<b>Figura 4.7:</b> Remoção de BPA para membranas Sy-10 com variação de pH (Concentração inicial: $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). ....	90
<b>Figura 4.8:</b> Representação da cadeia polimérica de polietersulfona.....	90
<b>Figura 4.9:</b> Remoção e concentração final de BPA nos experimentos de adsorção com carvão ativado em função do pH (Concentração inicial: $20 \text{mg.L}^{-1}$ , tempo de contato: 60 min, massa de carvão: 0,5 g). ....	94
<b>Figura 4.10:</b> Remoção e concentração final de BPA no processo de sorção com carvão ativado em função do tempo de contato (Concentração inicial: $20 \text{mg.L}^{-1}$ , pH: 7,0, massa de carvão: 0,5 g).....	96
<b>Figura 4.11:</b> Remoção e concentração final de BPA no processo de sorção com carvão ativado variando a concentração inicial da solução de BPA (pH: 7,0, tempo de contato: 60 min, massa de carvão: 0,5 g).....	97
<b>Figura 4.12:</b> Remoção de BPA para o processo de sorção com carvão ativado (concentração inicial de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ , pH: 7,0, massa de carvão de 0,5 g).....	98

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Evolução cronológica de fatos ou evidências relativos aos desreguladores endócrinos .....	8
<b>Tabela 2.2:</b> Propriedades químicas dos principais estrógenos .....	11
<b>Tabela 2.3:</b> Propriedades químicas e físicas do BPA.....	13
<b>Tabela 2.4:</b> Exemplos de DEs sintéticos e suas aplicações.....	17
<b>Tabela 2.5:</b> Métodos analíticos usados para detecção de DEs.....	19
<b>Tabela 2.6:</b> Capacidade de produção de BPA no mundo.....	27
<b>Tabela 2.7:</b> Concentração no afluente e remoção de estrogênios na ETE Penha/RJ .....	28
<b>Tabela 2.8:</b> Concentração de cafeína nas cidades brasileiras. ....	30
<b>Tabela 2.9:</b> Características dos PSM. ....	32
<b>Tabela 2.10:</b> Faixas de pressão e fluxo de PSM que utilizam a pressão como força motriz. ....	39
<b>Tabela 2.11:</b> Dimensões aproximadas do diâmetro de módulos de geometria cilíndrica. ....	43
<b>Tabela 2.12:</b> Classificação dos poros de acordo com a IUPAC. ....	46
<b>Tabela 2.13:</b> Categorias usadas para predição qualitativa de rejeição de micropoluentes orgânicos por nanofiltração.....	52
<b>Tabela 2.14:</b> Resultados do experimento de adsorção em carvão ativado. ....	57
<b>Tabela 3.1:</b> Reagentes usados nos experimentos.....	63
<b>Tabela 3.2:</b> Características das membranas utilizadas neste trabalho fornecidas pelos fabricantes.....	67
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros da calibração do método de espectrofotometria UV/Visível.....	78
<b>Tabela 4.2:</b> Parâmetros da calibração do método de CLAE-DAD.....	78
<b>Tabela 4.3:</b> Permeância hidráulica para a membrana PL-1. ....	81
<b>Tabela 4.4:</b> Permeância hidráulica para a membrana Sy-10. ....	81
<b>Tabela 4.5:</b> Permeância hidráulica da membrana de OI. ....	82

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA	bisfenol A
CAG	carvão ativado granular
CAP	carvão ativado em pó
CG	cromatografia gasosa
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
COD	carbono orgânico dissolvido
COT	carbono orgânico total
DAD	detector de arranjo de diodos
DDE	2,2 bis-p-clorofenil-1,1-dicloroetileno
DDT	2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano
DE	desregulador endócrino
DEQ	desregulador endócrino químico
DES	dietilestilbestrol
E1	estrona
E2	17 $\beta$ -estradiol
E3	estriol
EE2	17 $\alpha$ -etinilestradiol
EDC	<i>endocrine disrupting chemicals</i>
EFS	extração por fase sólida
EM	espectroscopia de massas
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GAC	<i>Granular Activated Carbons</i>
HDTMA	hexadeciltrimetilamonio
HTAB	brometo de hexadeciltrimetilamonio
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPCS	<i>International Programme on Chemical Safety</i>

IV	Infravermelho
LASEM	Laboratório de Processos de Separação por Membranas
LASOP	Laboratório de Separação e Operações Unitárias
log $K_{OW}$	coeficiente de partição octanol-água
MF	microfiltração
NF	nanofiltração
OD	osmose direta
OI	osmose inversa
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCBs	bifenilas policloradas
PA	poliamida
PE	polietileno
PES	polietersulfona
PP	polipropileno
PSf	polissulfona
PG	permeação de gases
pKa	constante de dissociação ácida
PSM	processos de separação por membranas
PTFE	politetrafluoretileno
PV	pervaporação
$R^2$	coeficiente de determinação linear
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini S.A.
SDI	<i>Silt Density Index</i> , ou, Índice de Densidade de Lodo
TFAA	anidrido trifluoracético
UF	ultrafiltração
UV	ultravioleta

# Capítulo 1

## Introdução

A contaminação da água é um dos grandes desafios presentes no século XXI, devido principalmente à industrialização e ao aumento da população. Esta, requer mais alimentos e bens de consumo, incentivando a utilização de diferentes matérias-primas e processos. Também neste contexto, a evolução dos métodos analíticos possibilita detectar substâncias em baixas concentrações e de características polares presentes na água, como os micropoluentes. A descoberta destas substâncias em ambientes aquáticos conduziu a esforços no sentido de estudar técnicas de tratamento, sejam convencionais, novas ou ambas, para a eliminação dos micropoluentes.

Os desreguladores endócrinos, fármacos e produtos de higiene pessoal constituem os chamados poluentes emergentes. Esses compostos são encontrados na água em concentrações de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$ , sendo por isso também denominados micropoluentes. Sua presença, mesmo em baixas concentrações, pode causar danos aos organismos expostos.

Os desreguladores endócrinos são substâncias capazes de interferir no sistema endócrino de humanos e outros animais, causando efeitos negativos aos mesmos, simulando ou alterando a atividade hormonal. Esses efeitos podem ser percebidos no próprio organismo que teve contato com o poluente ou nos descendentes gerados.

Classificam-se como desreguladores endócrinos vários grupos de substâncias, como os pesticidas, substâncias usadas e produzidas nas indústrias químicas e estrogênios naturais e sintéticos. Entre esses, o bisfenol A (BPA) é um

produto químico usado na indústria, pertencente à classe dos desreguladores endócrinos e é obtido através da reação de condensação do fenol com acetona.

No que se refere à legislação, embora os desreguladores endócrinos, como o BPA, apresentem efeitos nocivos à saúde de organismos, não existe regulamentação específica para a presença do BPA na água para consumo humano.

Novas tecnologias de tratamento de água estão sendo estudadas e viabilizadas para possibilitar a garantia de atendimento ao padrão de potabilidade para a água produzida para abastecimento público, visando complementar o tratamento convencional. Em decorrência do elevado nível de urbanização, o tratamento de água para abastecimento público passa a ser um desafio, seja pelos grandes volumes de água envolvidos, pelas restrições de área para instalação dos sistemas de tratamento tradicionalmente utilizados ou devido à degradação da qualidade da água dos mananciais disponíveis.

Entre as novas alternativas de tratamento surgem os Processos de Separação por Membranas (PSM) e, como técnica conhecida e de potencial, pode-se destacar o processo de sorção utilizando diferentes materiais.

Os PSM foram comercialmente inviáveis até o começo do século 20, sendo até então utilizados em laboratórios para fins de pesquisas. Bechhold, em 1906, desenvolveu uma técnica de produção de membranas de nitrocelulose, que fora mais tarde aperfeiçoada por outros pesquisadores. Então, na década de 30, começaram a ser comercialmente disponíveis membranas microporosas. No início da década de 60, Loeb e Sourirajan desenvolveram um procedimento de síntese de membranas para tornar o processo de separação por membranas industrialmente atrativo, produzindo um fino filme de membranas altamente seletivo com estrutura assimétrica. As primeiras membranas Loeb-Sourirajan apresentavam fluxos dez vezes maiores que as existentes (BAKER, 2004).

Os PSM estão em crescente expansão e são utilizados nas mais diversas áreas, como tratamento de águas em geral, tratamento de efluentes, indústria alimentícia, produção de fármacos, entre outros.

Outra alternativa para o tratamento de água consiste na adsorção em carvão ativado. O uso do carvão ativado em Estações de Tratamento de Água (ETAs) é crescente, devido ao potencial que tem em sorver uma gama grande de substâncias

presentes na água. Aliado a isso, a facilidade de obtenção do mesmo, que pode ser produzido de distintas matérias-primas, como madeira, turfa, casca de côco, coque, resíduos industriais, entre outros, torna seu uso economicamente viável.

Assim, o objetivo geral deste trabalho constitui na avaliação da remoção de BPA por PSM e sorção em carvão ativado. O presente estudo justifica-se pela preocupação na remoção deste composto, diante dos efeitos nocivos associados ao mesmo. A dificuldade de remoção em processo convencional de tratamento de água torna a adoção de novas metodologias de tratamento, complementares, essenciais para garantir a segurança da água distribuída à população para consumo.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- validar o método analítico para a detecção e quantificação do BPA;
- estudar o desempenho de diferentes tipos de membranas para remoção do BPA;
- caracterizar as membranas usadas nos experimentos;
- verificar a remoção de BPA em membrana que foi utilizada na indústria;
- avaliar a influência do pH na remoção do BPA em PSM;
- avaliar a remoção de BPA por adsorção em carvão ativado;
- testar diferentes condições operacionais, como tempo de contato, pH e concentração inicial da solução aquosa contendo BPA para a otimização da técnica de sorção utilizada.

O presente trabalho está estruturado da forma descrita a seguir. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a problemática dos desreguladores endócrinos, abrangendo suas origens e efeitos. Os métodos de detecção usados para a determinação destes compostos também foram pesquisados. Inserem-se ainda neste capítulo, os fundamentos teóricos dos PSM e do processo de adsorção. É de fundamental importância o conhecimento teórico dos processos envolvidos para a interpretação dos resultados. Estão também descritos os trabalhos publicados na área sobre processos de remoção dos desreguladores endócrinos, especificamente o BPA, com ênfase para os PSM e sorção.

No Capítulo 3 descreve-se a metodologia utilizada neste trabalho, que inclui a metodologia experimental para a aplicação dos testes em escala de bancada para os experimentos com membranas e com carvão ativado granular (CAG) e as etapas de caracterização das membranas estão também detalhadas. Também são descritos

os métodos de análise e os produtos químicos e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

No Capítulo 4 estão apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos experimentos. Estes incluem os estudos de caracterização das membranas e na sequência os experimentos de remoção do BPA, relacionados com cada membrana. Ainda, são relacionados os experimentos com carvão ativado por adsorção variando as condições operacionais.

Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões sobre os resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

### Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos dos assuntos abordados neste estudo e uma revisão bibliográfica que inclui os principais trabalhos publicados nesta área. Estes incluem os efeitos dos desreguladores endócrinos, principalmente o BPA, bem como as técnicas utilizadas para a sua remoção de soluções aquosas.

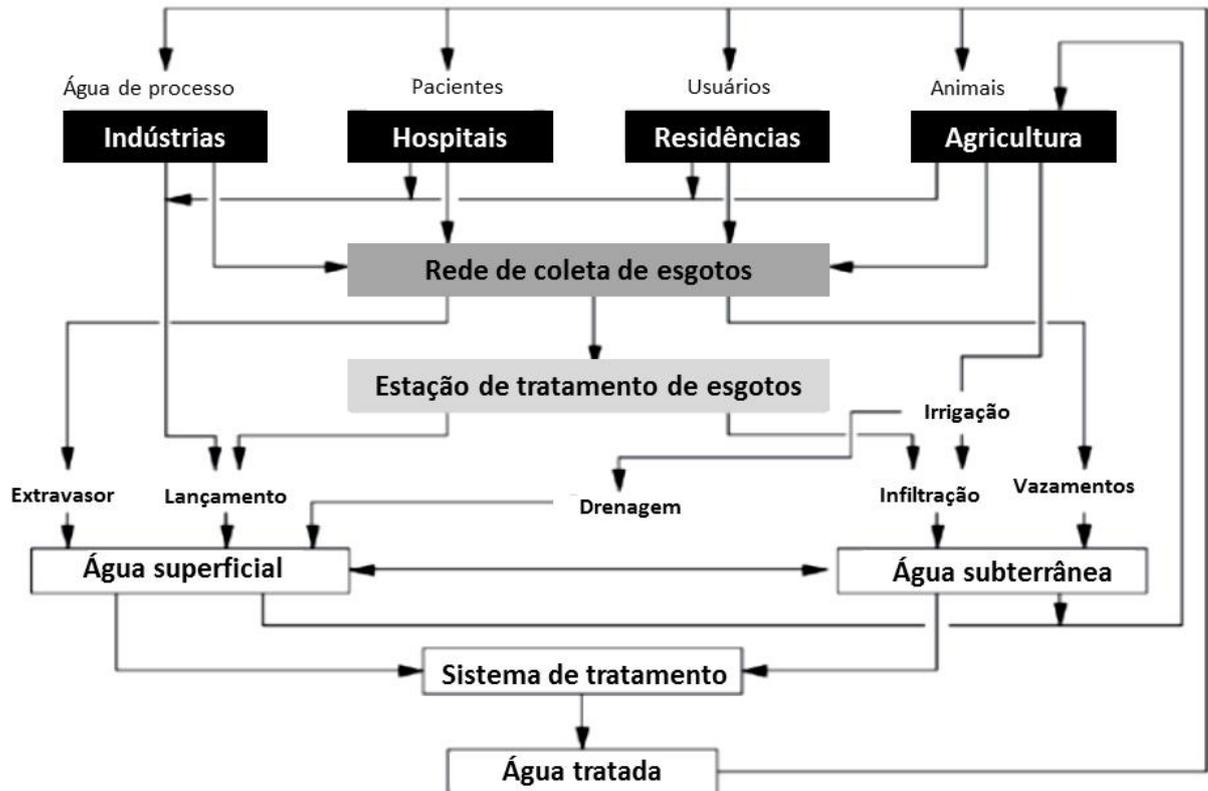
#### 2.1 Desreguladores endócrinos

A cada dia surgem novos compostos químicos com as mais variadas aplicações. Em 2012, estavam registradas no CAS (Chemical Abstract Service), mais de 63 milhões de substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo que mais de 61 milhões destas estão disponíveis comercialmente. Aproximadamente 12 mil novas substâncias são registradas diariamente (CAS, 2012).

Existem várias substâncias que possuem a capacidade de afetar o sistema endócrino. Entre elas destacam-se: substâncias sintéticas (alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas (PCBs), bisfenol A, substâncias farmacêuticas, entre outras) e substâncias naturais (estrogênios naturais e fitoestrogênios) (BILA E DEZOTTI, 2007a).

Na Figura 2.1 estão apresentadas as origens dos despejos contendo desreguladores endócrinos. Observa-se que estes podem chegar à água para consumo humano através do lançamento de efluentes sem tratamento em mananciais hídricos. Também pode ocorrer a contaminação através de efluentes

industriais que, mesmo sendo submetidos a processos de tratamento, apresentam estes compostos em sua composição final.



**Figura 2.1:** Formas de transporte dos micropoluentes para os mananciais. (adaptado de Pádua (2009)).

A Organização Mundial de Saúde (OMS), através do Programa Internacional de Segurança Química (IPCS-International Programme on Chemical Safety), definiu os desreguladores endócrinos como *substâncias ou misturas exógenas que alteram funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causam efeitos adversos na saúde de um organismo intacto, seus descendentes, ou (sub) populações* (DAMSTRA, 2012).

O termo “desreguladores endócrinos” é encontrado na literatura como sinônimo de perturbadores endócrinos, disruptores endócrinos, interferentes endócrinos e agentes hormonalmente ativos, que corresponde a sigla em inglês EDC (*endocrine disrupting chemicals*), utilizada na literatura internacional. Este termo possui sinônimos em inglês como: *endocrine disrupting*, *endocrine modulator* e *environmental estrogen*.

Existem algumas divergências na definição de EDCs. Alguns autores consideram EDCs somente as substâncias que interagem com sítios receptores de hormônios, enquanto outros entendem como qualquer substância que cause desequilíbrio, interferência ou alteração no sistema endócrino, independentemente se atua diretamente no sítio receptor ou não.

## **2.2 Problemática e efeitos dos desreguladores endócrinos**

Alguns fatos destacam-se como os principais responsáveis pela preocupação com os desreguladores endócrinos (DE): o aparecimento de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram DES (dietilestilbestrol) na gravidez, entre os anos de 1940 a 1970; anomalias no sistema reprodutivo observadas em jacarés que habitavam um lago na Flórida contaminado com o pesticida DDT (2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano) e seu metabólito DDE (2,2 bis-p-clorofenil-1,1-dicloroetileno) e um estudo na Dinamarca que relata o declínio da qualidade do sêmen de homens durante aproximadamente 50 anos, entre os anos de 1938 e 1990 (BILA e DEZOTTI, 2007a).

A provável ligação dos desreguladores endócrinos com efeitos no mecanismo hormonal vem sendo relatada desde 1923, porém somente no final da década de 90 foram intensificadas as pesquisas sobre os efeitos sobre a saúde humana e de animais (FERREIRA, 2008). A Tabela 2.1 mostra, de forma geral, a evolução cronológica das pesquisas relativas aos desreguladores endócrinos até o ano de 1999.

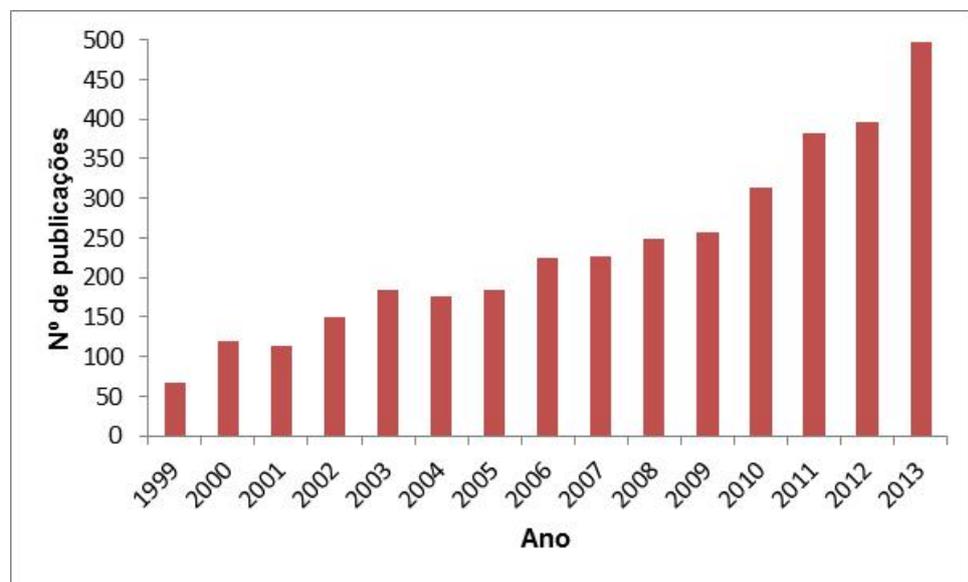
**Tabela 2.1:** Evolução cronológica de fatos ou evidências relativos aos desreguladores endócrinos

Ano	Fato ou evidência
1923	Reportada atividade estrogênica em extratos biológicos.
1950	Observação que o DDT apresenta atividade estrogênica.
1962	Surgem as primeiras correlações entre pesticidas e problemas na saúde de animais.
1963	Verifica-se que a exposição a hormônios naturais é perigosa e conduz ao câncer.
1968	Descobre-se que o DDT apresenta atividade estrogênica nos mamíferos e aves.
1971	Verifica-se que o DES leva ao câncer vaginal, sobretudo em mulheres cujas mães estiveram expostas a este produto durante a gravidez.
1972	DDT é proibido na agricultura.
1976	Verifica-se que o DDE está relacionado a problemas na reprodução humana.
1977	A produção e aplicação de bifenilas policloradas são restringidas.
1980	A utilização de certos hormônios sintéticos é restringida.
1993	Detecta-se a relação entre xenoestrogênios e problemas no aparelho reprodutor masculino e feminino.
1996	Verifica-se que combinações de diversos xenoestrogênios apresentam sinergismos em diversos tipos de levedura.
1998	São formados os primeiros grupos de investigação a nível mundial para estudar esse problema.
1999	Desenvolvem-se estudos <i>in vitro</i> e <i>in vivo</i> para avaliar o potencial estrogênico de substâncias.

Fonte: Nogueira (2003) *apud* Ferreira (2008).

Após 1999, representado na tabela anterior, é crescente o número de trabalhos que surgem na área, citando inclusive técnicas que apresentam potencial capacidade de remoção dos desreguladores endócrinos, bem como a sua detecção em águas superficiais.

Especificamente para o BPA, tem-se o aumento das citações em trabalhos científicos publicados em revistas. A Figura 2.2 mostra o número de citações em pesquisa contendo a palavra “bisfenol” nos itens: título, resumo e palavras-chave de artigos publicados em periódicos do sítio *ScienceDirect* (SCIENCE DIRECT, 2013).



**Figura 2.2:** Número de publicações citando o bisfenol, de acordo com pesquisa da presença desta palavra no título, resumo e palavras-chave de periódicos (adaptado de ScienceDirect (2013)).

Os desreguladores endócrinos podem interferir no funcionamento do sistema endócrino pelo menos de três formas: (1) mimetizam a ação de um hormônio endógeno, como o estrogênio ou a testosterona, afetando as funções que esses hormônios controlam; (2) bloqueiam os receptores hormonais nas células, impedindo assim a ação dos hormônios naturais; (3) afetam a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção dos hormônios, alterando dessa forma as concentrações dos hormônios naturais no corpo. Alterações nas funções do sistema endócrino podem prejudicar a saúde do organismo, da sua descendência ou de uma (sub) população (BILA, 2005). Os dois primeiros mecanismos citados estão representados na Figura 2.3.

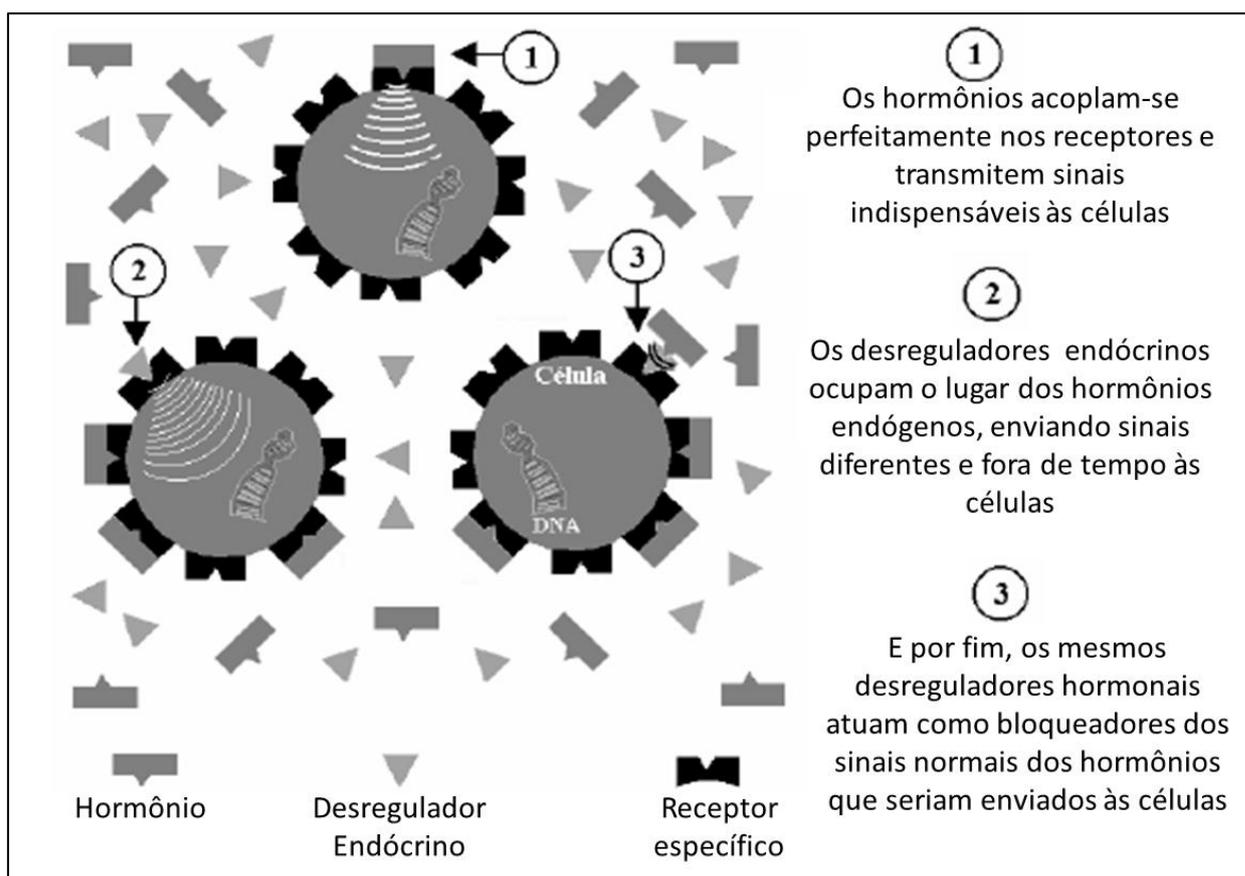


Figura 2.3: Mecanismos de atuação dos DEs (adaptado de Bila (2005)).

## 2.3 Tipos de desreguladores endócrinos

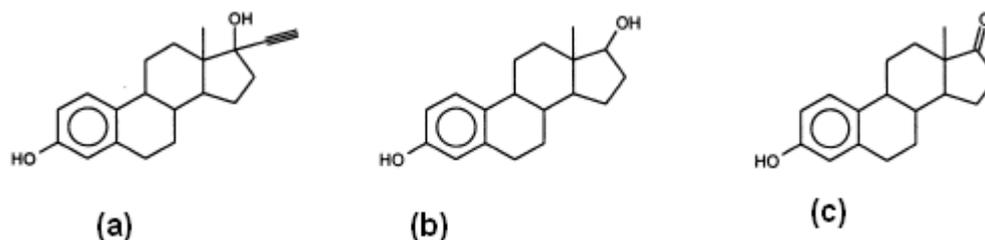
A seguir são apresentados alguns tipos de substâncias classificadas como desreguladores endócrinos, as principais características e os efeitos específicos sobre os seres vivos.

### 2.3.1 Estrogênios

Os estrogênios constituem um grupo de componentes com estrutura de esteróides que contém grupos fenólicos e algumas vezes, grupos hidróxi alifáticos. A Figura 2.4 apresenta a estrutura química dos estrogênios  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2),  $17\beta$ -estradiol (E2) e estrona (E1).

Os estrogênios naturais ( $17\beta$ -estradiol e estrona) e os contraceptivos sintéticos como o  $17\alpha$ -etinilestradiol apresentam propriedades físicas e químicas similares, apresentadas na Tabela 2.2. Essas substâncias possuem alta lipofilicidade ( $\log K_{ow}$  3,1-4,0) e são excretadas em quantidades extremamente baixas. Assim, constitui-se pré-requisito para a análise de amostras aquosas que o limite de

quantificação esteja abaixo de  $1 \text{ ng.L}^{-1}$  (TERNES, 2001). Os estrogênios sintéticos também são denominados de xenoestrogênios.



**Figura 2.4:** Estrutura química dos estrogênios: a) 17 $\alpha$ -etinilestradiol, b) 17 $\beta$ -estradiol e c) estrona.

**Tabela 2.2:** Propriedades químicas dos principais estrógenos

Propriedade	17 $\beta$ -estradiol	17 $\alpha$ -etinilestradiol	Estrona
Massa molar ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	272	296	270
$\log K_{OW}$	4,01	3,67	3,13
pKa	10,4	10,4	10,4
Solubilidade em água a 20°C ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	13	13	4,8
Pressão de Vapor (mm Hg)	$2,3 \times 10^{-10}$	$4,5 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-10}$

Fonte: Verliefde *et al.* (2007).

Considerando estas propriedades físico-químicas, observa-se que esses estrogênios são compostos orgânicos hidrofóbicos, com baixa volatilidade, moderadamente solúveis em água e adsorvem em sedimentos/partículas sólidas.

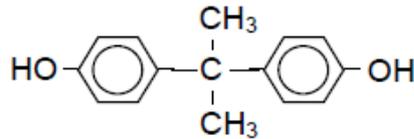
### 2.3.2 Bisfenol A

Bisfenóis são compostos com estrutura química de difenilalcanos hidroxilados, que contêm dois anéis aromáticos unidos por uma ligação de carbono.

Bisfenol A (BPA) ou 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano ou 4,4-isopropilideno difenol, mostrado na Figura 2.5, foi sintetizado pela primeira vez em 1905; pode ser sintetizado a partir da reação de condensação do fenol com acetona na presença de uma resina trocadora de íons fortemente ácida, na forma de gel. Este composto é

moderadamente solúvel em água, e dissocia-se em ambiente alcalino ( $pK_a$  9,6–10,2). Na Tabela 2.3 estão apresentadas as propriedades físicas e químicas do BPA.

O BPA é um composto orgânico, com baixa pressão de vapor, baixa volatilidade e à temperatura ambiente encontra-se na forma sólida.



**Figura 2.5:** Estrutura química do BPA

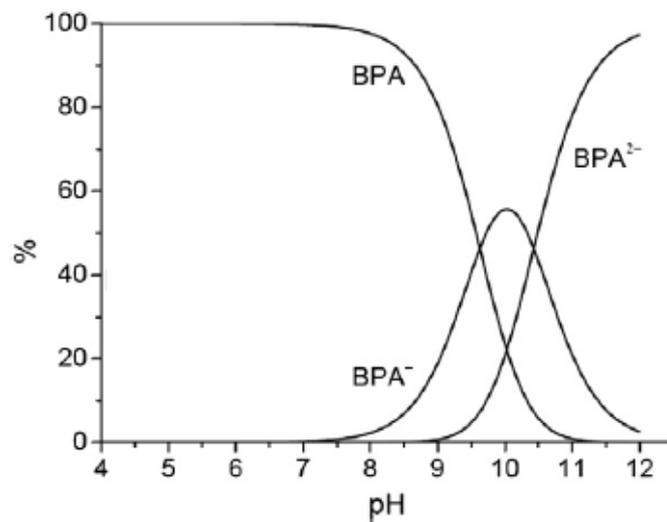
As espécies de bisfenóis com grupo OH na posição *para*, e configuração angular, como o bisfenol A, são capazes de fazer pontes de hidrogênio com os sítios receptores estrogênicos.

**Tabela 2.3:** Propriedades químicas e físicas do BPA.

Propriedade	Valor
Fórmula química	$C_{15}H_{16}O_2$ ou $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ <sup>a</sup>
Massa molar	228,89 g.mol <sup>-1b</sup>
Solubilidade em água (20-25°C)	120–200 mg.L <sup>-1c</sup>
log K <sub>OW</sub>	2,20 a 3,82 (25°C) <sup>c</sup> pH1–8: 3,43; pH 10: 3,03 <sup>d</sup>
pK <sub>a</sub>	9,6–10,2 <sup>a</sup>
Constante da Lei de Henry (25° C)	1 x 10 <sup>-10c</sup>
Ponto de fusão	153°C <sup>c</sup>
Ponto de ebulição	220°C <sup>c</sup>
Tamanho molecular (nm)	Espessura em x: 0,383 <sup>d</sup> Espessura em y: 0,587 <sup>d</sup> Espessura em z: 1,068 <sup>d</sup>

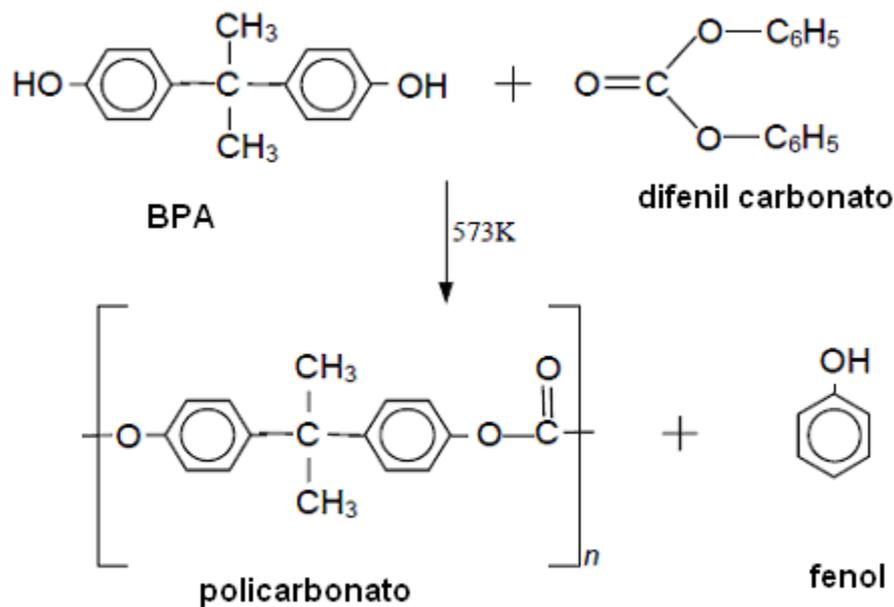
Fonte: Zhang *et al.* (2006)<sup>a</sup>, Gómez *et al.* (2007)<sup>b</sup> Garoma e Matsumoto (2009)<sup>c</sup>, Su-Hua *et al.* (2010)<sup>d</sup>.

O BPA pode apresentar-se sob distintas espécies químicas, dependendo do pH do meio em que encontra-se, na Figura 2.6 estão apresentadas as diferentes formas do BPA em função do pH.



**Figura 2.6:** Diagrama da distribuição de espécies químicas de BPA em função do pH (adaptado de Dong *et al.* (2010)).

Estima-se que 95% do BPA produzido industrialmente é utilizado para produzir resinas de policarbonato e epóxi, sendo os 5% remanescentes usados em uma variedade de outros produtos. Estes incluem resinas fenoplásticas, resinas fenólicas, resinas insaturadas de poliéster, antioxidantes e inibidores para processamento e fabricação de PVC, polióis, poliamida modificada, retardantes de chamas (como o tetrabromobisfenol A), equipamentos automotivos e de transporte, dentre outros (HUANG *et al.*, 2012). Na Figura 2.7 é apresentado o fluxograma de produção de resina de policarbonato.



**Figura 2.7:** Esquema de síntese de resina de policarbonato (adaptado de Rykowska e Wasiak (2006)).

A partir de 1990 tem sido detectada a presença de BPA no meio ambiente, na água para consumo e em alimentos (RYKOWSKA E WASIAK, 2006). Em 1993, Krishnan relatou que BPA foi recuperado de frascos de policarbonato durante autoclavagem e que este apresentava atividade estrogênica, tornando os efeitos daquele composto na saúde um assunto controverso (ZHANG *et al.*, 2006). O BPA além de altamente tóxico, é produzido em grande quantidade pela indústria (VERLIEFDE *et al.*, 2007).

O BPA é provavelmente o DE mais estudado. A exposição a esta substância geralmente acontece através da ingestão de água em regiões altamente industrializadas, entretanto também aparece em recipientes para armazenamento de água e alimentos. Em 2010, o Canadá tornou-se o primeiro país a declarar o BPA como um componente tóxico e requerer a sua remoção da fórmula de mamadeiras, embora anteriormente a Dinamarca não o tenha declarado como um composto tóxico, porém proibiu seu uso em mamadeiras também. Em 2011, o BPA foi banido de todas as formulações de mamadeiras na Europa. Ainda assim, muitas embalagens de alimentos contêm BPA, que pode ser potencialmente liberado para os mesmos através do aquecimento (ROGERS *et al.*, 2013).

---

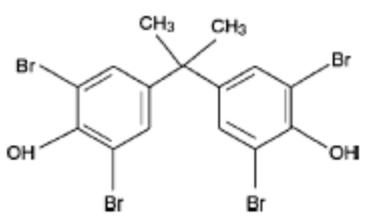
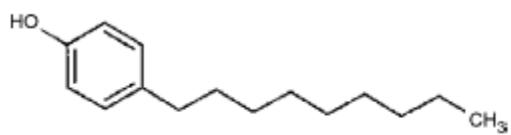
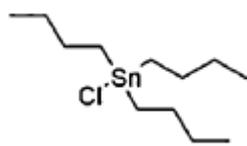
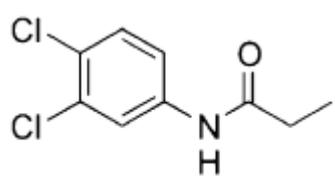
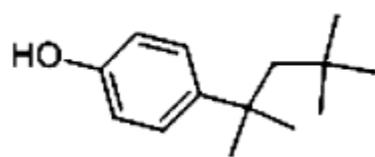
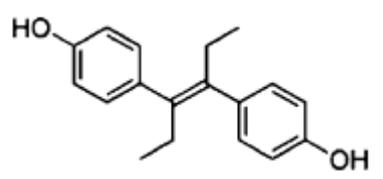
Estudos de remoção de DEs como o BPA durante o tratamento de água têm sido limitados devido às baixas concentrações destes compostos em água, o que dificulta as análises dos mesmos (ZHANG *et al.*, 2006).

### **2.3.3 Outros desreguladores endócrinos**

Os desreguladores endócrinos sintéticos são frequentemente produzidos para outros fins, tendo geralmente funções como pesticidas e plastificantes; alguns exemplos são apresentados na Tabela 2.4. As principais funções dos produtos que atuam como DEs são descritas a seguir (ROGERS *et al.*, 2013):

- plastificante: químico usado na produção de plástico para manter a flexibilidade do mesmo e melhorar o processamento;
- retardante de chama: produto adicionado a determinados materiais para conferir resistência à queima;
- biocida: agente químico capaz de destruir organismos e prevenir o seu desenvolvimento;
- herbicida: químico usado para destruir plantas;
- farmacêutico: químico usado em tratamento médico.

**Tabela 2.4:** Exemplos de DEs sintéticos e suas aplicações.

Produto químico	Estrutura	Uso pretendido
Tetrabromobisfenol A		retardante de chama
4-n-nonilfenol		surfactante
Tributiltin		biocida
Propanil		herbicida
4-tert-octilfenol		surfactante
dietilstilbestrol		farmacêutico

Fonte: adaptado de Rogers *et al.* (2013).

## 2.4 Métodos de análise

Os métodos de análise para a quantificação de DEs devem estar aptos a detectar concentrações baixas na ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$ .

Enquanto há vinte anos o limite de detecção de muitos micropoluentes orgânicos era limitada a  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , atualmente modernas técnicas analíticas detectam concentrações na ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$ . Este avanço conduziu a descobertas de novos poluentes presentes em mananciais hídricos (VERLIEFDE *et al.*, 2007).

A metodologia de análise é, portanto, uma parte crítica nos estudos para avaliar a presença de DEs, sendo descritos a seguir alguns problemas que podem estar associados a detecções e medidas de DEs (BOLONG *et al*, 2009):

- devido às concentrações traço em que se encontram nas amostras ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$ ) muitos instrumentos analíticos são incapazes de detectar diretamente estes compostos, necessitando de extração para concentrá-los. Entretanto, nesse processo, a amostra pode ter a quantidade de contaminante reduzido, comprometendo o resultado final;
- cada DE tem uma variedade de características físico-químicas, fazendo com que para cada composto sejam necessárias análises específicas por diferentes técnicas;
- aumento e melhoria de metodologias analíticas e bioanalíticas que permitem a detecção de compostos xenobióticos que alcancem concentrações cada vez menores;
- esses compostos estão presentes em variadas amostras, de composição complexa, como águas naturais, solo, sedimentos, lodo biológico e efluentes de ETE (BILA, 2005). Por estarem presentes em baixas concentrações quando comparados com outros compostos, a extração e identificação dos DEs é dificultada.

Para a determinação de DEs em amostras aquosas, os métodos analíticos utilizados são baseados na extração por fase sólida (EFS), detecção por CG/EM (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas), CG/EM-EM (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas sequencial) ou CLAE/EM (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas) (RYKOWSKA E WASIAK, 2006; TERNES, 2001). Ainda a CLAE pode ser usada com detector UV (ultravioleta) ou DAD (detector de arranjo de diodos). Métodos que apresentam limites de detecção e quantificação para valores de concentração maiores, portanto menos usados, consistem de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Espectrofotometria UV/Visível.

A Tabela 2.5 apresenta um resumo dos métodos analíticos empregados por diferentes autores para a detecção de DEs, bem como a técnica de remoção utilizada no estudo, em ordem cronológica. Observa-se que em alguns casos, é necessária a fase de EFS, para concentrar o analito. São apresentados, além do

BPA, outros DEs. Em alguns casos, o estudo aborda a determinação da presença de tais substâncias em meio aquático ou mesmo, da validação do método.

**Tabela 2.5:** Métodos analíticos usados para detecção de DEs.

Método	DE	Técnica remoção	Referência
EFS, derivatização com BSTFA e análise por CG (detector FID) ou CG/EM ou Espectrofotometria UV	E2	Ozonização	Bila, 2005, 2007
EFS, CLAE /UV	estradiol e outros	NF	Braeken <i>et al.</i> , 2005
EFS, CLAE-EM/EM	BPA e outros	Bioreator com membranas e tratamento convencional de esgoto	Clara <i>et al.</i> , 2005
EFS, CLAE /fluorescencia	BPA	Biodegradação	Kang e Kondo, 2005
EFS, CLAE /DAD-fluorescencia	BPA, estradiol e outros	Detecção em águas superficiais	Raimundo, 2007
CLAE /UV	BPA	Fenton	Torres <i>et al.</i> , 2007
CLAE-UV	BPA	Ozonização	Deborde <i>et al.</i> , 2008
EFS, derivatização com BSTFA e análise por CG (detector FID) ou CG/EM ou espectrofotometria UV	E2 e EE2	Ozonização	Ferreira, 2008
EFS, CLAE /EM	estradiol	Analisa o método	Moreira, 2008
EFS, CLAE /UV	estradiol e outros	NF	Braeken e Van der Bruggen, 2009
EFS, CLAE-EM/EM	cafeína, hormônios esteróides, farmacêuticos e pesticidas	Ozonização	Broséus <i>et al.</i> , 2009
EFS, CG	estradiol e outros	NF	Dudziak <i>et al.</i> , 2009
CLAE-UV com microextração líquido-líquido dispersiva	BPA	Analisa o método	Rezaee <i>et al.</i> , 2009
CLAE-UV	BPA	Ozonização	Garoma <i>et al.</i> , 2009
CLAE/UV	BPA	MF (fibra oca)	Bing-zhi <i>et al.</i> , 2010
EFS, CG	BPA	NF	Bolong <i>et al.</i> , 2010
EFS, Espectrofotometria	BPA	membranas	Dâas e Hamdaoui, 2010
Espectrofotometria UV/visível	BPA	Outros adsorventes	Dong <i>et al.</i> , 2010
EFS, CLAE-EM/EM	E1, E2, E3, EE2 e BPA.	Detecção em águas superficiais	Sodré <i>et al.</i> , 2010
CLAE-UV	BPA	UF	Su-Hua <i>et al.</i> , 2010
CLAE /UV	BPA	Outros adsorventes	Zhou <i>et al.</i> , 2011
CLAE com detector de fluorescencia	BPA e estradiol	UF	Heo <i>et al.</i> , 2012
CLAE-UV	BPA	OI	Xie <i>et al.</i> , 2012

### **2.4.1 Extração**

Esta etapa consiste na pré-concentração dos compostos devido às concentrações das amostras serem muito baixas. Existem diferentes técnicas para a extração de contaminantes presentes em amostras ambientais: extração líquido - líquido, destilação a vapor, extração em fase sólida, microextração em fase sólida, ultra-sonificação, extração com fluido supercrítico, entre outras. A extração em fase sólida é a mais comumente usada.

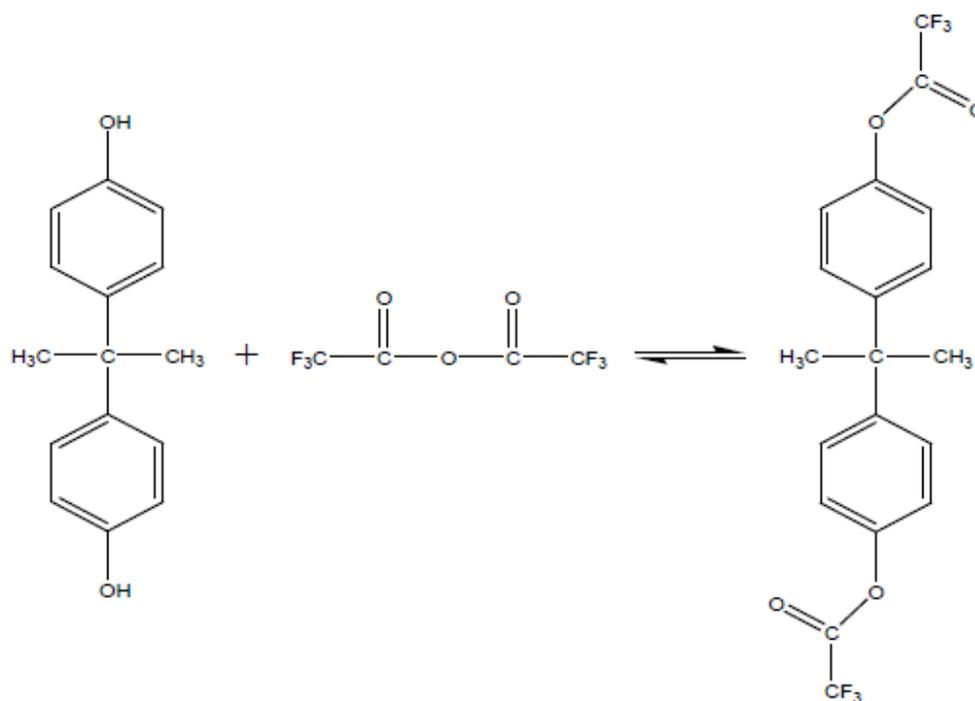
A concentração por EFS utiliza uma coluna contendo um sorvente apropriado para reter o analito que é então eluído com o solvente específico. A EFS envolve basicamente quatro etapas: (1) condicionamento do cartucho - uso de solvente adequado para disponibilizar os sítios ativos e para ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra; (2) extração dos analitos da amostra; (3) lavagem do cartucho para eliminar possíveis interferentes e (4) eluição dos analitos de interesse para posterior análise (RAIMUNDO, 2007).

### **2.4.2 Derivatização e detecção por cromatografia gasosa**

A alta massa molar e a presença de grupos polares nas moléculas de compostos esteróides são propriedades que tornam a análise direta por cromatografia gasosa (CG) dessas substâncias bastante difícil, uma vez que essas moléculas não são estáveis sob condições de cromatografia gasosa (FERREIRA, 2008).

A derivatização resolve grandes limitações da CG, no tocante aos compostos de alta polaridade, aos de baixa volatilidade e aos que apresentam instabilidade térmica, haja vista que esses compostos não poderiam ser analisados por CG. Por isso, muitas moléculas são excluídas da análise por CG, porém, podem ser analisadas na forma de um derivado adequado (COSTA, 2008).

Por exemplo, a reação de derivatização do BPA com anidrido trifluoracético (TFAA), apresentada na Figura 2.8, é caracterizada pela substituição de hidrogênios livres pelo grupo trifluoracetamida que permite a identificação com maior facilidade e sensibilidade (COSTA, 2008).



**Figura 2.8:** Reação de derivatização do BPA com anidrido trifluoroacético (TFAA) (adaptado de Costa (2008)).

### 2.4.3 Carbono orgânico dissolvido (COD)

O princípio do método para determinação de COD é baseado na combustão da amostra a temperatura elevada (680°C), sendo avaliada a quantidade de CO<sub>2</sub> formada.

Ferreira (2008) analisou o COD de solução de estrogênios 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol, que teve a solução estoque diluída em acetona. Porém a análise resultava somente na medição do carbono da acetona, devido a baixa concentração dos estrogênios. Diante disso, foi desenvolvida uma metodologia com o objetivo de tornar possível a análise. Para isso, uma fração da solução estoque dos estrogênios foi colocada em um balão volumétrico, deixando a acetona existente no balão secar com nitrogênio e em seguida, a solução dos estrogênios foi preparada por meio da adição de água Mili-Q. Após a ozonização dessas amostras, foi determinada a concentração de carbono orgânico dissolvido. A análise de COD foi realizada sem tratamento prévio. Essa análise teve por objetivo avaliar a mineralização dos estrogênios, ou seja, a transformação do carbono orgânico em CO<sub>2</sub> e água.

#### **2.4.4 Espectrofotometria UV/visível**

Em estudo conduzido por Ferreira (2008), as varreduras das amostras ozonizadas de 17  $\beta$ -estradiol e de 17  $\alpha$ -etinilestradiol (concentração inicial de 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) foram realizadas na faixa de 190 a 300 nm. Porém, observa-se que na concentração de estrógenos citada, somente foi possível a detecção por espectrofotometria UV devido à amostra ter sido pré-concentrada em cartuchos de extração, o que possibilitou uma concentração da amostra em 250 vezes.

Dong *et al.* (2010) analisaram BPA com concentrações iniciais de 0,5 a 100  $\text{mg.L}^{-1}$  com espectrofotômetro UV/visível no comprimento de onda de 276 nm, enquanto Tsai *et al.* (2006) utilizaram comprimento de onda de 221 nm com concentração inicial de BPA de 60  $\text{mg.L}^{-1}$ .

A técnica de espectrofotometria UV/Visível também foi usada por Dâas e Hamdaoui (2010), que utilizaram cubeta de quartzo de 1 cm e comprimento de onda de 276 nm para forma não iônica de BPA e 293 nm para a forma deprotonada de BPA, para valores de pH altos ( $\geq 12$ ).

#### **2.4.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**

A detecção de BPA usando CLAE é bastante usada nos estudos desta substância (DEBORDE *et al.*, 2008; GAROMA *et al.*, 2009; REZAEI *et al.*, 2009, XIE *et al.*, 2012; SU-HUA *et al.*, 2010; BING-ZHI *et al.*, 2010; CLARA *et al.*, 2005; ZHOU *et al.*, 2011; TORRES *et al.*, 2007; KANG E KONDO, 2005; MOREIRA, 2008; RAIMUNDO, 2007). Diferem neste caso o detector usado, que pode ser UV/Visível, DAD (detector de arranjo de diodos) ou por fluorescência. Ainda, pode estar acoplada a espectroscopia de massas.

A determinação de BPA empregando o detector por arranjo de diodos (DAD) possibilita a identificação no cromatograma do pico referente ao analito de interesse pelo espectro de absorção no UV característico de cada composto. Segundo Raimundo (2007) a absorção máxima do BPA no UV é de 278 nm.

Rezaee *et al.* (2009) analisaram o método para a detecção de BPA de amostras aquosas, usando a extração líquido-líquido, em que a acetona foi usada como solvente dispersivo e o clorofórmio como solvente extrativo. A quantificação foi realizada por CLAE-UV, sendo a fase móvel água e acetonitrila. Os autores

obtiveram limite de detecção de  $0,07 \mu\text{g.L}^{-1}$  de BPA. A coluna usada foi a C18 e o comprimento de onda foi de 224 nm.

Torres *et al.* (2009) quantificaram o BPA através de CLAE com coluna LC18, sendo a detecção realizada em detector UV no comprimento de onda de 254 nm. A fase móvel foi água e acetonitrila, no modo isocrático; e o limite de detecção foi de  $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os produtos intermediários formados foram identificados através de CLAE-MS.

Xiu *et al.* (2012) utilizaram CLAE com coluna C18 e detector UV/Visível no comprimento de onda de 280 nm para a detecção de BPA. A fase móvel consistiu de gradiente de eluição de água Milli-Q tamponado com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . O limite de quantificação para as condições testadas foi de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

#### **2.4.6 Validação de métodos analíticos**

O uso de um método analítico exige que este seja confiável. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis (RIBANI *et al.*, 2004).

As agências credenciadas para verificar a competência de laboratórios de ensaios do Brasil são a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) (RIBANI *et al.*, 2004). As definições de validação, segundo estas agências são:

- validação é a comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específico foram atendidos (INMETRO, 2003);
- a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003).

No Brasil existem os seguintes guias para procedimentos de validação de métodos analíticos: resolução ANVISA RE nº 899, de 29/05/20034 (ANVISA, 2003) e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março/2003 (INMETRO, 2003).

Com objetivo de validação de métodos de separação, os parâmetros analíticos normalmente encontrados são: seletividade; linearidade e faixa de

aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez. Estes termos, conhecidos como parâmetros de desempenho analítico, características de desempenho e, ainda, como figuras analíticas de mérito (RIBANI *et al.*, 2004), são brevemente descritos a seguir.

a) Seletividade: a seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa.

b) Linearidade: corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinada empiricamente, a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004). Segundo INMETRO (2003), na prática as linhas devem ser definidas por no mínimo cinco pontos que não incluam o ponto zero na curva, sendo que o coeficiente de determinação linear deve estar acima de 0,90. O número de replicatas em cada nível de concentração deve ser o mais próximo possível daquele empregado na rotina do laboratório. De acordo com ANVISA (2003) para a determinação da curva de calibração, deve-se analisar amostras extraídas da matriz apropriada, no mínimo seis concentrações diferentes. Ainda, o coeficiente de determinação linear deve ser igual ou superior a 0,99.

c) Precisão: representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (RIBANI *et al.*, 2004). Normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição, sendo as três formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, sendo usualmente expressas pelo desvio padrão e coeficiente de variação. A precisão pode ser expressa como o desvio padrão relativo (DPR) ou o coeficiente de variação (CV), segundo a Equação 2.1:

$$DPR (\%) = CV(\%) = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (2.1)$$

em que, DP é o desvio padrão e CMD, a concentração média determinada.

O valor máximo aceitável deve ser definido de acordo com a metodologia empregada, a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a finalidade do método, não se admitindo valores superiores a 5% (ANVISA, 2003). Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (RIBANI *et al.*, 2004).

d) Exatidão: representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. É importante observar que um valor exato ou verdadeiro é o valor obtido por uma medição perfeita e este valor é indeterminado por natureza. A exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade, do intervalo linear e da especificidade do mesmo, sendo verificada a partir de, no mínimo, 9 (nove) determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, 3 (três) concentrações, baixa, média e alta, com 3 (três) réplicas cada. A exatidão (Equação 2.2) é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente (ANVISA, 2003):

$$\text{Exatidão} = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100 \quad (2.2)$$

e) Limite de detecção (LD): é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003). O limite de detecção (LD) pode ser expresso como:

$$LD = 3 * \frac{S_b}{a} \quad (2.3)$$

onde “ $s_b$ ” é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e “ $a$ ” é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

f) Limite de quantificação (LQ): é estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do fármaco até o menor nível

determinável com precisão e exatidão aceitáveis (ANVISA, 2003). O limite de quantificação (LQ) pode ser expresso como:

$$LQ = 10 * \frac{S_b}{a} \quad (2.4)$$

com os mesmos parâmetros do LD.

g) robustez: representa a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações, considerando-se um método robusto quando ele não é afetado por uma modificação pequena e deliberada em seus parâmetros. Por exemplo, a robustez de um método cromatográfico é avaliada pela variação de parâmetros como a concentração do solvente orgânico, pH e força iônica da fase móvel em HPLC, programação da temperatura, natureza do gás de arraste em CG, bem como o tempo de extração, agitação, etc. As mudanças introduzidas refletem as alterações que podem ocorrer quando um método é transferido para outros laboratórios, analistas ou equipamentos (RIBANI *et al.*, 2004).

## 2.5 Panorama brasileiro e mundial

O BPA é uma substância produzida mundialmente. O Brasil apresenta uma contribuição de 0,6% da produção mundial, com  $27 \times 10^3$  toneladas ao ano, como pode ser visualizado na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6:** Capacidade de produção de BPA no mundo.

<b>País</b>	<b>Capacidade produtiva (10<sup>3</sup> ton/ano)</b>	<b>Contribuição (%)</b>
Estados Unidos	1075	22,9
Brasil	27	0,6
Bélgica	220	4,7
Alemanha	456	9,7
Países Baixos	410	8,7
Espanha	280	6,0
Rússia	165	3,5
Tchecoslováquia	8,5	0,2
Polônia	12	0,3
China	167	3,6
Taiwan	615	13,1
Japão	611	13,0
Coréia	260	5,5
Singapura	230	4,9
Tailândia	160	3,4
<b>Total</b>	<b>4696,5</b>	<b>100</b>

Fonte: Jiao *et al.* (2008) *apud* Huang *et al.* (2012).

O primeiro estudo da presença de contaminantes emergentes no Brasil foi realizado por Stumpf *et al.* (1999), que avaliaram a presença de resíduos de treze fármacos (antiinflamatórios, analgésicos e antilipêmicos), de uso humano e veterinário. O estudo da presença destes compostos foi realizado em amostras de rios de captação, como o rio Paraíba de Sul, na Baía de Guanabara, em afluentes e efluentes de ETEs. Em geral, os compostos frequentemente detectados nas águas superficiais deste estudo foram o ácido clofíbrico, o diclofenaco e naproxeno. As ETEs apresentaram remoções dos compostos que variaram de 12 a 90%, sendo que o efluente tratado apresentou concentrações que variaram de 0,1 a 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Em águas de rios as concentrações médias ficaram entre 0,02 e 0,04  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , atingindo um máximo de 0,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Os demais compostos foram encontrados em concentrações abaixo ou próximas de 10  $\text{ng L}^{-1}$ .

A Tabela 2.7 mostra a concentração de poluentes encontrada no afluente doméstico da ETE localizada no bairro da Penha na cidade do Rio de Janeiro, segundo estudos de Ternes *et al.*(1999).

**Tabela 2.7:** Concentração no afluente e remoção de estrogênios na ETE Penha/RJ

Estrogênio	Afluente ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Remoção (%)	
		Filtro biológico	Lodo ativado
17 $\beta$ -estradiol	0,021	92	99,9
Estrona	0,040	67	83
17 $\alpha$ -etinilestradiol	0,005	64	78

Fonte: Ternes *et al.* (1999).

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 2.7 observa-se que os percentuais de remoção são maiores para o sistema que utiliza lodos ativados, quando comparado ao processo de filtro biológico.

No mesmo estudo (TERNES *et al.*, 1999) foi analisada a remoção em ETE da Alemanha, que mostrou concentração no afluente de 0,015 e 0,027  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de 17  $\beta$ -estradiol e estrona, respectivamente. Os estrógenos estrona e 17 $\alpha$ -etinilestradiol não foram significativamente reduzidos, enquanto o 17 $\beta$ -estradiol teve remoção de 64%. A menor remoção quando comparado ao Brasil pode ser explicada pela temperatura durante o período de amostragem, que ficou em média 2°C na Alemanha, enquanto no Brasil a média foi de 20°C. Ainda, em avaliação realizada em amostras de água de rios da Alemanha, somente o estradiol foi encontrado em concentrações variando de 0,7 e 1,6  $\text{ng.L}^{-1}$ , dentre os estrogênios analisados, embora o limite de detecção foi de 0,5  $\text{ng.L}^{-1}$ .

Raimundo (2007) analisou a ocorrência de DEs e produtos farmacêuticos, totalizando 14 substâncias, na bacia do Rio Atibaia, em São Paulo. Também avaliou a presença de cafeína, que é um indicador da atividade antrópica nos cursos de água. Nas 34 amostras analisadas, o dibutilftalato e a cafeína foram encontrados em maior número de vezes (94 % cada), seguido do bisfenol A que apareceu em 56 % das amostras e do 17  $\beta$ -estradiol que foi determinado em 35 % das amostras. As concentrações dos quatro compostos mais frequentemente determinados nas amostras variaram em até quatro ordens de magnitude. A menor variabilidade foi verificada para o dibutilftalato, cujas concentrações médias e medianas foram de

9.342 e 7.414 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. Ao contrário do comportamento observado para o dibutilftalato, os demais compostos apresentaram uma grande variabilidade dos resultados. Para o 17 β-estradiol foram detectados valores mínimos e máximos de 106 e 6.806 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. No caso da cafeína, os níveis determinados variaram entre 247 e 127.092 ng L<sup>-1</sup>, enquanto que as concentrações de bisfenol A variaram de 139 a 11.725 ng L<sup>-1</sup>. Observa-se que as maiores concentrações foram obtidas em períodos de estiagem e em regiões com alta densidade populacional.

Sodré *et al.* (2010) realizaram um estudo no rio Atibaia, Estado de São Paulo, Brasil, para detectar a presença de estrógenos (estrone, 17 β-estradiol, estriol e 17 α-etinilestradiol) e BPA. A concentração de estrógenos encontrada variou de 2,2 a 39 ng.L<sup>-1</sup>, tendo um máximo de 7,3 ng.L<sup>-1</sup> para o 17 β-estradiol, ressaltando que em alguns pontos não foi detectada a presença de nenhum estrógeno. A concentração de BPA foi consideravelmente alta, de 25 a 84 ng.L<sup>-1</sup>, sendo que todos os pontos coletados apresentaram este micropoluentes.

Jardim *et al.* (2012) avaliaram contaminantes emergentes selecionados em rios brasileiros, de cidades do Estado de São Paulo, usando análises químicas e biológicas. Foram avaliados cinco pontos de captação de água para consumo humano, sem tratamento, sendo que os níveis de poluição eram variáveis, desde água excelente até pobre em qualidade. Para os hormônios E1, E2 e EE2 não houve quantificação ou detecção. O E3 não foi detectado em três amostras, sendo que nas outras apresentou concentração de 1,48 e 7,7 ng.L<sup>-1</sup>. O BPA não foi detectado em duas amostras, sendo que nas outras apresentou valores de 2,76, 3,53 e 11,4 ng.L<sup>-1</sup>. No mesmo estudo, para as águas dos mesmos pontos, depois de tratada e própria para o consumo, não foram detectados nenhum dos hormônios analisados. O BPA foi detectado em três amostras, mas a concentração ficou abaixo do limite de quantificação (1,2 ng.L<sup>-1</sup>).

Estudo realizado recentemente avaliou a contaminação em vinte capitais brasileiras quanto à presença de cafeína (ORSI, 2013). A cafeína foi usada como indicador da presença de interferentes endócrinos. Na Tabela 2.8 é apresentado o resultado da pesquisa.

**Tabela 2.8:** Concentração de cafeína nas cidades brasileiras.

Capital	Concentração de cafeína (ng.L <sup>-1</sup> )		
	Média	Mínima	Máxima
Porto Alegre	2257	1342	2769
Campo Grande	900	6	1793
Cuiabá	222	9	629
Belo Horizonte	206	8	599
Vitória	196	157	267
Teresina	188	180	196
Curitiba	116	25	167
São Paulo	107	38	198
Belém	82	51	133
Goiânia	56	41	70
Natal	53	8	98
João Pessoa	40	5	74
Rio de Janeiro	31	26	36
Brasília	31	11	62
Florianópolis	19	19	19
Manaus	18	8	35
Salvador	16	7	34
São Luís	8	4	12
Recife	4	<LD	8
Fortaleza	2	<LD	5

Fonte: adaptado de Orsi (2013)

A capital do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, foi a cidade que apresentou maior presença de cafeína dentre as avaliadas no estudo, com concentração média de 2257 ng.L<sup>-1</sup>, analisando três pontos amostrais. Em segundo lugar aparece Campo Grande, seguido por Cuiabá. Em vigésimo lugar está Fortaleza.

Diante do exposto é possível concluir que a preocupação com os DEs é crescente, visto as publicações de pesquisadores com relação a este tema. Em diversos locais que tiveram a água de seus mananciais ou água tratada distribuída à população para consumo investigadas quanto à presença destes compostos, foi obtida positividade.

Uma contribuição fundamental foi a evolução das técnicas de análise que permitem detecções de compostos químicos em concentrações bastante pequenas. Desta forma, permitiu-se relacionar algumas substâncias com acontecimentos que desencadearam a descoberta dos efeitos dos DEs.

## 2.6 Processos de separação por membranas

Nesta seção são abordados aspectos relevantes relacionados com os processos de separação com membranas enfatizando os fenômenos e as limitações inerentes a eles. Para a elaboração deste texto, foram utilizados como referências os trabalhos de Baker (2004) e Habert *et al.* (2006), os quais foram complementados com estudos publicados na literatura que abordaram essa temática.

Os processos de separação por membranas (PSM) são operações que utilizam membranas para concentração, fracionamento e purificação de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes.

Os processos de separação por membranas mais difundidos compreendem microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), eletrodialise (ED), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG). Entre os que se encontram bem estabelecidos e cujo mercado é composto por várias empresas experientes destacam-se MF, UF, OI e ED.

Em comparação com processos de separação convencionais, como destilação, evaporação e centrifugação, as membranas apresentam as seguintes vantagens:

- economia de energia, pois os PSM não envolvem mudança de fase em sua grande maioria;
- seletividade da membrana a substâncias específicas que se deseja separar, tais como misturas de azeótropos e componentes com tamanhos muito próximos;
- separação de compostos termolábeis, pois podem ser operados à temperatura ambiente ou inferiores;
- facilidade de operação, pois não é extensivo em mão-de-obra;
- facilidade de escalonamento, pois são equipamentos modulares.

Nos PSM, a corrente de alimentação é separada em duas correntes: permeado e concentrado ou retido. A corrente de permeado consiste na fração da corrente de alimentação que passa através da membrana, enquanto a corrente do concentrado é aquela retida pela membrana.

Os PSM utilizam uma ou mais forças motrizes para transportar a solução a ser separada através da membrana. A força motriz utilizada é o gradiente de potencial químico – expresso como gradiente de pressão, de concentração ou de temperatura – ou gradiente de potencial elétrico. A Tabela 2.9 e a Figura 2.9 apresentam as características dos principais PSM, incluindo a força motriz utilizada.

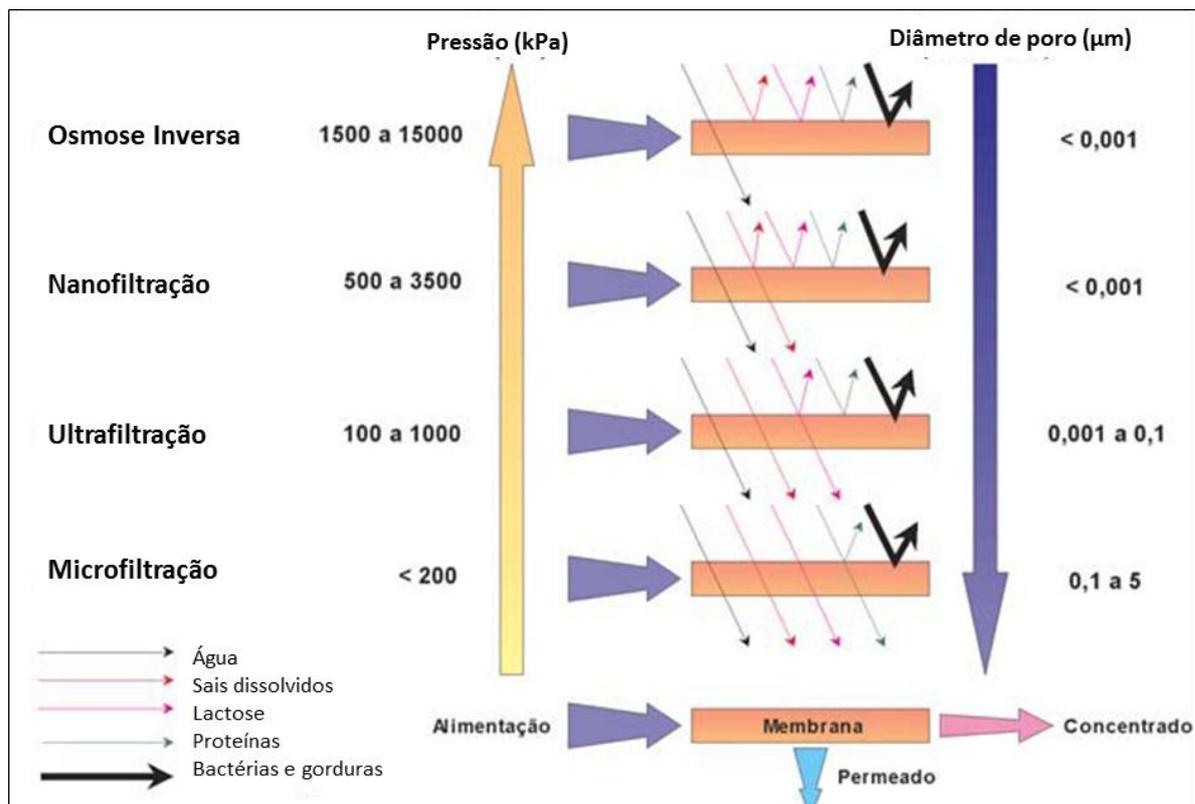
**Tabela 2.9:** Características dos PSM.

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
MF	$\Delta P$ (0,5-2 atm)	Material em suspensão, bactérias Massa molar > 500 kDa (0,01 $\mu\text{m}$ )	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue.
UF	$\Delta P$ (1-7 atm)	Colóides, macromoléculas Massa molar >5000 Da	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/ óleos.
NF	$\Delta P$ (5-25 atm)	Moléculas de massa molar maior que 500 Da e menor que 2000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas, biorreatores de membrana.
OI	$\Delta P$ (15-80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização e desmineralização de águas, concentração de sucos de frutas.
Diálise (D)	$\Delta C$	Moléculas de massa molar > 5000 Da	Íons e compostos orgânicos de baixa massa molar.	Hemodiálise, recuperação de NaOH.
ED	$\Delta E$	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas, purificação de água.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; separação $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável.	Líquido mais permeável.	Desidratação de álcoois; eliminação de COV da água.

COV: Compostos orgânicos voláteis

Fonte: Habert *et al.* (2006)

Os processos de MF, UF, NF e OI utilizam o gradiente de potencial químico expresso em termos da diferença de pressão através da membrana como força motriz. Partindo da MF até a OI, utilizam-se membranas com poros cada vez menores, sendo que na OI, onde os poros são muito pequenos ( $< 2\text{nm}$ ) ou mesmo pode-se admitir que não existem poros na superfície da membrana. As diferenças de pressão aplicadas a esses processos são aumentadas da MF à OI, para que os fluxos através das membranas sejam economicamente viáveis.



**Figura 2.9:** Desenho esquemático representando as características dos PSM que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz (adaptado de Mierzwa *et al.* (2008)).

Observa-se que a NF e OI são os processos que atendem à retenção de uma gama maior de substâncias, porém são aqueles que consomem maior energia em decorrência da pressão de operação empregada.

De forma geral, embora se perceba um avanço tecnológico ocorrido nas últimas décadas nos PSM, seu uso no Brasil ainda é limitado, mesmo considerando os problemas relacionados à qualidade da água dos mananciais. Uma das alegações para que os sistemas de separação por membranas não sejam

considerados no tratamento de água para abastecimento público é o seu elevado custo, sem que, no entanto, isto seja devidamente comprovado. Uma das possíveis causas para que se tenha esta percepção é o fato do Brasil não produzir membranas em grande escala, além do número limitado de empresas que atuam no mercado, mesmo assim com um foco para aplicações industriais. Tal condição tem influência direta nos critérios de formação de preços dos sistemas de separação por membranas, comprometendo uma avaliação mais criteriosa da viabilidade econômica do uso dos PSM (MIERZWA *et al.*, 2008).

Considerando o sistema de tratamento de água convencional como o de ciclo completo, ou seja, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção com cloro. Segundo Mierzwa *et al.*, 2008, em estudo realizado para comparação de custos de tratamento de água, com prazo de retorno do investimento de 10 anos, os seguintes valores foram obtidos: R\$ 0,17 por m<sup>3</sup> de água tratada para tratamento convencional, R\$ 0,41 para tratamento convencional com carvão ativado e R\$ 0,44 para tratamento por ultrafiltração. Os autores concluem que se a água bruta, devido à degradação de sua qualidade, precisa de complementação do tratamento convencional por outras tecnologias, como, por exemplo, o carvão ativado, para atender aos padrões de potabilidade, o sistema de ultrafiltração se mostra bastante competitivo.

### **2.6.1 Membranas**

Uma definição de membrana, geralmente empregada é: “membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases”.

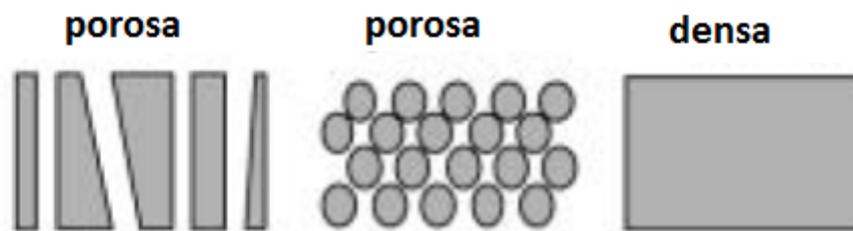
De acordo com o material que são fabricadas, as membranas podem ser classificadas como orgânicas ou inorgânicas. As membranas orgânicas são produzidas de materiais poliméricos, sintéticos ou biológicos, enquanto as inorgânicas são produzidas com materiais cerâmicos, vítreos e metálicos

Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começam a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior e facilidade de limpeza, mas são mais caras do que as poliméricas.

As membranas podem ser divididas em hidrofóbicas e hidrofílicas, em função da afinidade pela água que apresentam, de um modo geral. Algumas membranas hidrofóbicas são aquelas constituídas de materiais como o politetrafluoretileno (PTFE), o polipropileno (PP), o polietileno (PE), entre outros. As membranas hidrofílicas, por sua vez, são formadas por ésteres de celulose, poli(alcoolvinílico), entre outros.

As membranas classificam-se em dois grandes grupos: densas ou porosas. Nas membranas porosas o transporte da partícula através da mesma dá-se pela diferença de tamanho entre estas e os poros da membrana. Nas membranas densas, que não possuem poros, o transporte acontece através da sorção e da difusão dos componentes através do material que constitui a membrana.

As membranas, densas ou porosas, podem ser classificadas ainda, de acordo com sua morfologia, em isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, apresentam ou não as mesmas características morfológicas ao longo de sua estrutura. As Figura 2.10 e Figura 2.11 ilustram membranas isotrópicas e anisotrópicas, respectivamente.



**Figura 2.10:** Representação da estrutura de membranas isotrópicas (adaptado de Habert *et al.* (2006)).



**Figura 2.11:** Representação da estrutura de membranas anisotrópicas (adaptado de Habert *et al.* (2006)).

Para a caracterização das membranas são normalmente utilizados parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às propriedades de transporte da membrana. No caso de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas, as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos.

### **2.6.2 Permeabilidade e fluxo permeado**

O fluxo permeado consiste na vazão (volumétrica, mássica ou molar) que permeia uma unidade de área da membrana. Geralmente o fluxo volumétrico é representado nas unidades:  $[L.m^{-2}.h^{-1}]$  ou  $[m.s^{-1}]$ .

Considerando que os poros da membrana são capilares, então o tamanho de poro pode ser obtido medindo-se o fluxo através da membrana a pressão constante, usando a equação de Hagen-Poiseuille (Equação 2.5):

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta p}{8\mu\tau \Delta x} \quad (2.5)$$

onde:

$J$ : fluxo volumétrico  $[m.s^{-1}]$ ;

$\varepsilon$ : porosidade da membrana [adimensional];

$r$ : raio do poro [m];

$\Delta p$ : diferença de pressão transmembrana [Pa];

$\mu$ : viscosidade dinâmica [Pa.s];

$\tau$ : fator de tortuosidade dos poros da membrana [adimensional];

$\Delta x$ : espessura da membrana [m].

O fator de tortuosidade dos poros da membrana ( $\tau$ ) compara o comprimento do poro com a espessura da membrana. Para poros cilíndricos a tortuosidade é igual a 1. A porosidade ( $\varepsilon$ ) consiste na fração do volume total da membrana que é porosa.

Uma das limitações da equação de Hagen-Poiseuille está no fato de considerar que os poros da membrana têm geometria cilíndrica. Assim, surge a equação de Kozeny-Carman (Equação 2.6) que considera os poros como sendo interstícios entre esferas compactadas.

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\mu S^2(1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (2.6)$$

onde:

$K$ : constante de Kozeny-Carman, que é dependente da forma do poro e tortuosidade;

$S$ : área superficial específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Nos PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo através da membrana, também chamado de fluxo permeado, pode ser descrito por uma equação fenomenológica (Equação 2.7), a Lei de Darcy, mostrada a seguir:

$$J = -L_P \frac{dp}{dx} \quad (2.7)$$

onde  $L_P$  é o coeficiente de permeabilidade.

De uma forma geral, assume-se a Equação 2.8, a seguir:

$$J = P\Delta p \quad (2.8)$$

onde  $P$  é a permeância hidráulica em [ $\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ], sempre que o fluido for água.

A permeância hidráulica pode ser obtida medindo-se o fluxo através da membrana em diferentes pressões ou através da equação de Hagen-Poiseuille (Equação 2.9), como segue:

$$P = \frac{J}{\Delta p} = \frac{\varepsilon r^2}{8\mu\tau\Delta x} \quad (2.9)$$

Pode-se visualizar que a permeância depende de fatores estruturais da membrana, como a porosidade, diâmetro do poro, tortuosidade e espessura da membrana, além da viscosidade do líquido que permeia a membrana.

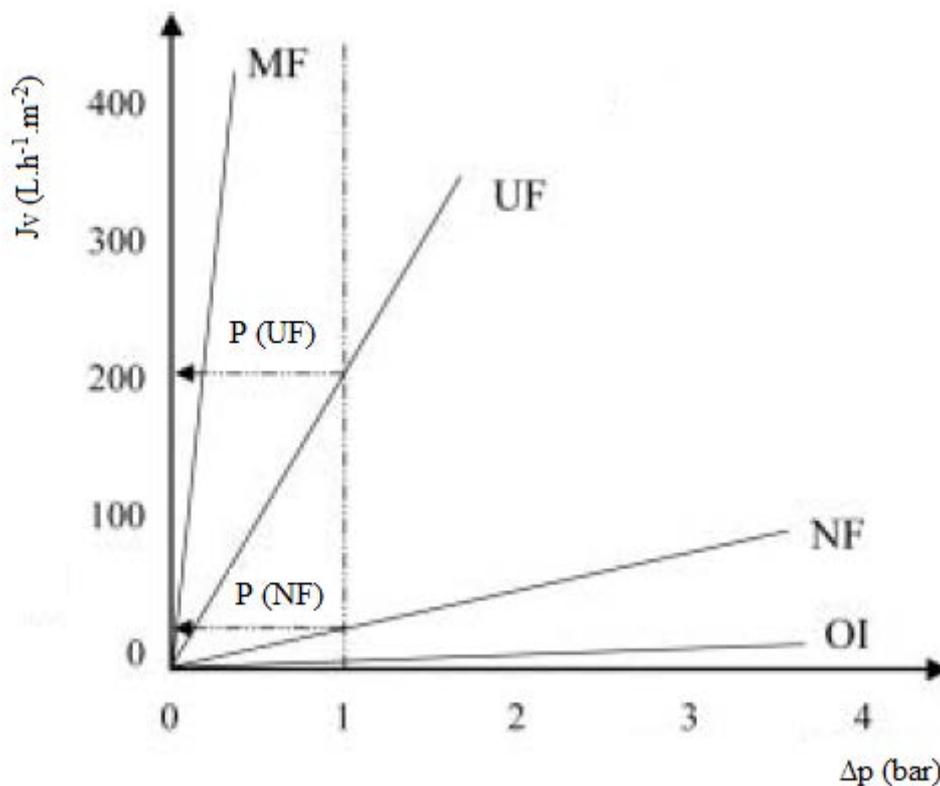
Outro modelo que pode ser usado para avaliar a permeância é o modelo das resistências (Equações 2.10 e 2.11):

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \quad (2.10)$$

$$R_m = \frac{1}{\mu P} \quad (2.11)$$

Da equação 2.11, nota-se que a resistência que o meio oferece ao transporte é inversamente proporcional à permeância. A permeabilidade e portanto, a permeância da membrana, podem ser entendidas como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece à passagem de um dado solvente .

A permeância (P) da água para membranas de diferentes características é apresentada na Figura 2.12. A permeância consiste na inclinação das retas que representam o fluxo permeado versus a pressão. A permeância, e conseqüentemente o fluxo permeado, variam bastante com o tipo de membrana. Valores típicos de pressões usadas e fluxos permeados obtidos para PSM que utilizam a pressão como força motriz são mostrados na Tabela 2.10.



**Figura 2.12:** Fluxo permeado ( $J_v$ ) de água versus pressão transmembrana ( $\Delta p$ ), para membranas de MF, UF, NF, indicando a permeância (P) (adaptado de Habert *et al.* (2006)).

**Tabela 2.10:** Faixas de pressão e fluxo de PSM que utilizam a pressão como força motriz.

PSM	Faixa de pressão (bar)	Faixa de fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )
Microfiltração	0,1-2,0	> 50
Ultrafiltração	1,0-5,0	10-50
Nanofiltração	5,0-20	1,4-12
Osmose inversa	10-100	0,05-1,4

Fonte: Mulder (1996).

Das equações apresentadas de fluxo permeado, verifica-se a dependência deste com a temperatura da corrente de alimentação. O fluxo é sempre função da viscosidade, que varia com a temperatura.

Quando o fluido de alimentação não é água pura, a partir de uma determinada pressão, o aumento do fluxo permeado não é proporcional ao aumento da pressão transmembrana. Nesse momento, fenômenos de polarização por concentração e *fouling*, que serão discutidos posteriormente, começam a ocorrer.

### 2.6.3 Capacidade seletiva

Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do coeficiente de rejeição observada ( $R_{obs}$ ), definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação ( $C_a$ ) e sua concentração no permeado ( $C_p$ ), conforme Equação 2.12:

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (2.12)$$

O coeficiente de rejeição é denominado simplesmente rejeição ou ainda, retenção.

Medidas de  $R_{obs}$  igual a zero indicam que a membrana não é seletiva para o componente em questão, enquanto  $R_{obs}$  igual a 1 mostra que a membrana foi capaz de reter completamente o componente.

O conceito de massa molar de corte (MMC) é frequentemente usado para caracterizar membranas de ultrafiltração. A MMC é definida como a massa molar para a qual a membrana apresenta 90% de rejeição (MULDER, 1996).

Porém, a massa molar do soluto não é o único parâmetro que influencia a separação de membranas porosas. Outros parâmetros como a forma e a flexibilidade do soluto, interações deste com o material da membrana e ocorrência do fenômeno de polarização por concentração também tem relevância na separação (MULDER, 1996).

No caso de processos que utilizam membranas densas, como a permeação de gases e a pervaporação, a capacidade seletiva da membrana é medida através do fator de seletividade ( $\alpha$ ) ou através do fator de enriquecimento ( $\beta$ ).

As Equações 2.13 e 2.14 a seguir representam o fator de seletividade e o fator de enriquecimento, respectivamente.

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (2.13)$$

$$\beta_A = Y_A/X_A \quad (2.14)$$

Para misturas binárias (representadas pelos compostos A e B), o fator de seletividade é definido como o quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado (Y) e sua relação na corrente de alimentação (X). O fator de enriquecimento consiste na relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação (exemplificado como sendo a espécie A).

Nas membranas densas, os parâmetros que influenciam a capacidade seletiva são a afinidade do soluto com o material da membrana e a difusão através da membrana.

#### **2.6.4 Polarização por concentração**

O fenômeno de polarização por concentração consiste no aumento da concentração do soluto próximo à superfície da membrana, cuja concentração torna-se maior que na solução de alimentação. A concentração do soluto na superfície da membrana aumenta porque a fluxo convectivo do soluto em direção à membrana é maior que o fluxo difusivo do soluto para o seio da solução.

Tal fenômeno é reversível, porém pode gerar fenômenos que prejudicam irremediavelmente o desempenho do processo, como a formação de incrustações. Podem ser citados os seguintes efeitos negativos associados à polarização por concentração:

- favorecimento do *fouling*;
- decréscimo no fluxo permeado devido ao aumento na pressão osmótica na superfície da membrana;
- aumento da passagem do soluto através da membrana;
- precipitação do soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do sal, diminuindo a área útil da membrana e assim, reduzindo o fluxo permeado;
- mudança nas propriedades de separação da membrana.

A polarização por concentração é afetada pelas condições de escoamento, quantificadas pelo número de *Reynolds*, e também pela concentração da corrente de alimentação. O aumento da pressão deve ocasionar um aumento de fluxo permeado, o que se observa para pressões mais baixas. No entanto, o aumento de fluxo permeado provoca uma maior concentração das espécies retidas próximo a superfície da membrana, o que tende a provocar uma queda no fluxo permeado. Assim, a partir de um certo valor de pressão, um aumento adicional desta corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte do solvente, devido a polarização de concentração. A consequência é que o fluxo permeado permanece inalterado com o aumento da pressão, sendo este valor de fluxo constante com a pressão chamado de fluxo limite.

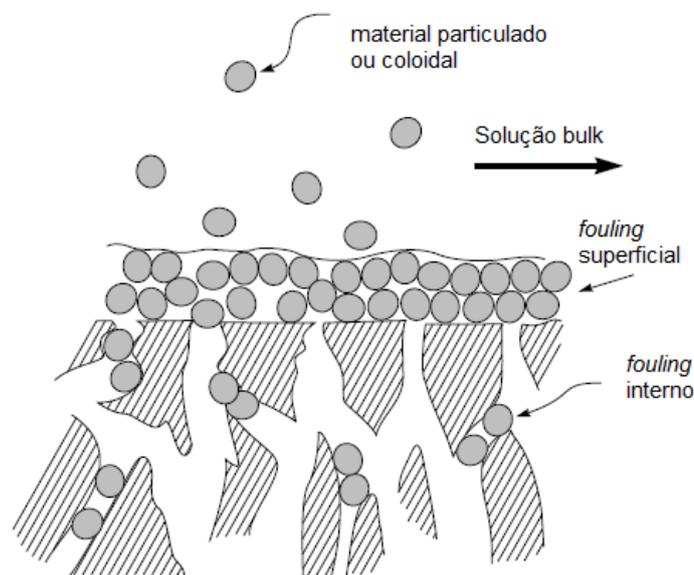
Os efeitos da polarização por concentração podem ser reduzidos aumentando a velocidade de escoamento. O aumento desta influencia no valor do fluxo permeado, pois aumenta-se a turbulência da solução e desta forma, reduz a camada polarizada por concentração.

A definição de fluxo crítico é o maior valor do fluxo permeado abaixo do qual não observa-se *fouling* ou a ocorrência do mesmo é desprezível. Assim, praticamente não ocorre a deposição de material sobre a membrana e, não tendo interações do soluto com a mesma, não ocorre diminuição do fluxo com o tempo.

### 2.6.5 Fouling

O *fouling* consiste em depósito formado sobre ou no interior da membrana, ocasionando aumento da resistência à permeação na membrana, causando a queda no fluxo permeado. A adsorção de moléculas do soluto na superfície da membrana, o entupimento dos poros por moléculas em suspensão ou a deposição do material em suspensão sobre a superfície da membrana ocasionam este fenômeno.

Em membranas de UF, a causa inicial do *fouling* é a polarização por concentração, que causa deposição de material macromolecular ou coloidal na superfície da membrana. No início da operação do sistema, forma-se uma camada gel na superfície da membrana pela deposição de material, ocorrendo o *fouling* superficial. Essa camada pode ser controlada pela alta turbulência, limpezas regulares e uso de membranas hidrofílicas ou carregadas para minimizar a adesão das partículas. O *fouling* superficial é geralmente reversível. Já o *fouling* interno, geralmente irreversível, é causado pela penetração do material sólido internamente na membrana, que resulta em entupimento dos poros (vide Figura 2.13).



**Figura 2.13:** Representação de *fouling* superficial e interno em membrana de UF (adaptado de Baker (2004)).

### 2.6.6 Compactação

A compactação da membrana é um fenômeno que ocorre devido ao adensamento da microestrutura da mesma. É função da pressão aplicada e das características estruturais da membrana, incluindo o tipo de polímero.

É importante realizar a compactação da membrana antes do uso para evitar que variações no fluxo permeado sejam atribuídas a outros fatores, que não à compactação, de forma a conduzir a conclusões errôneas. A compactação é realizada com água pura, para evitar interferência de outros fenômenos, quando outra solução de alimentação é empregada.

### 2.6.7 Módulos

Os PSM necessitam de grandes áreas de membranas, sendo que a menor unidade em que as membranas são empacotadas é chamada de módulo (MULDER, 1996). Os processos industriais que usam membranas precisam de centenas a milhares de metros quadrados de área de membrana para uso em larga escala, sendo somente possível devido ao empacotamento conseguido através dos módulos de membranas.

As configurações dos módulos são de acordo com a geometria, que pode ser plana ou cilíndrica. Os módulos de geometria plana são: placa-e-quadro e espiral. De geometria cilíndrica existem os seguintes módulos: fibras ocas, capilares e tubulares. Esses diferem pelas dimensões dos tubos empregados, como mostrado na Tabela 2.11.

**Tabela 2.11:** Dimensões aproximadas do diâmetro de módulos de geometria cilíndrica.

Tipo de módulo	Diâmetro (mm)
Tubular	> 10,0
Capilar	0,5-10,0
Fibra oca	< 0,5

Fonte: Mulder (1996).

Os módulos tipo placa-e-quadro assemelham-se aos de filtros convencionais, estando as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. O suporte fornece resistência mecânica à membrana, quando submetida a diferenças de pressão elevadas. A alimentação ocorre simultaneamente a todas

---

membranas, sendo o concentrado retirado por um duto central. A desvantagem deste tipo de módulo é que possuem custo de fabricação elevado e possuem uma relação baixa entre a área de permeação e o volume do módulo. Entretanto, as condições de escoamento da alimentação e do permeado podem ser facilmente controladas, além de que a substituição das membranas é facilmente realizada (HABERT *et al.*, 2006).

O módulo espiral é formado por envelopes de membranas com a presença de espaçadores, enrolados e fixados ao redor de um tubo coletor central por onde escoam o permeado. Os espaçadores, que separam a camada de topo de duas membranas, também atuam como promotores de turbulência (MULDER, 1996).

No módulo tubular, a membrana é suportada internamente ou externamente por um tubo poroso. São utilizados vários tubos em série, que pode variar de 4 a 18. O permeado é retirado em cada tubo e enviado ao coletor, onde pode ser recolhido. Membranas cerâmicas são geralmente configuradas em módulos tubulares (MULDER, 1996). O custo de fabricação deste tipo de módulo é mais elevado, devido as várias etapas do processo, a necessidade de suporte para fornecer resistência mecânica e a baixa relação entre área de permeação e volume de equipamento. É usado quando necessita-se bom controle do escoamento e há a presença de material em suspensão (HABERT *et al.*, 2006; BAKER, 2004). Não são auto-suportados.

Os módulos capilares e de fibras ocas diferem apenas pelo diâmetro dos tubos. Ambos são auto-suportados. Consistem de um grande número de capilares (cilindros longos e finos) colocados juntos em um módulo, sendo as extremidades das fibras presas com resinas epóxi ou outros, todos inseridos em um tubo maior. A alimentação entra no interior do tubo e o permeado é recolhido na extremidade, após percorrer o interior das fibras (MULDER, 1996).

A escolha do tipo de módulo a ser empregado depende essencialmente das condições operacionais do processo e também das características da corrente de alimentação, como concentração e presença de material em suspensão, entre outros.

## 2.7 Sorção

O termo sorção refere-se genericamente aos fenômenos de adsorção e absorção, que são definidos como a seguir, segundo Perry *et al.* (1984):

- **adsorção:** processo de concentração de um soluto em uma superfície ou interface;
- **absorção:** processo que ocorre pela interpenetração de um soluto em outra fase.

O termo adsorção foi usado pela primeira vez por H. Kayser, em 1881. O similar, absorção, foi introduzido por J. W. McBain em 1909 para descrever a sorção de hidrogênio por carbono, que consiste num processo mais lento. McBain propôs então, que o termo sorção fosse usado para descrever tanto adsorção quanto absorção (DABROWSKI, 2001).

A fase que sorve é denominada de sorvente e a substância que é sorvida é denominada de sorbato.

O conhecimento do primeiro uso da adsorção refere-se a 3750 a.C. por egípcios e sumérios, que usavam carvão para a redução de cobre, zinco e minério de ouro para a manufatura do bronze. Porém, neste caso foi usado com base empírica. Foi em 1773 que Scheele fez observações quantitativas a respeito da adsorção, sendo em 1777 também realizadas por Fontana, que relataram experimentos de adsorção de gases em carvão vegetal e argilas. Entretanto, as aplicações da adsorção são atribuídas a Lowitz, que usou carvão para a descoloração de soluções de ácido tartárico em 1788. O próximo estudo foi publicado por Saussure em 1814, que conclui que todos os gases são sorvidos por substâncias porosas, além de relatar a natureza exotérmica da reação de sorção (DABROWSKI, 2001).

### 2.7.1 Tipos de sorção e propriedades

A sorção pode ser classificada, dependendo do tipo de ligação envolvida, como segue (INGLESAKIS E POULOPOULOS, 2006).

- Sorção física ou fisiossorção: não há troca de elétrons, sendo que o adsorbato é mantido na superfície do sorvente por forças de van der Waals. Múltiplas camadas podem ser obtidas com o mesmo calor de adsorção.

- Sorção química ou quimiossorção: envolve a troca de elétrons entre sítios específicos da superfície do sorvente e as moléculas do soluto, sendo que ligações químicas são formadas. É mais estável a altas temperaturas que a fisiossorção. Geralmente uma simples camada de moléculas pode ser adsorvida.
- Sorção eletrostática ou troca iônica: esse termo refere-se às forças atrativas de Coulomb que ocorrem entre íons e grupos funcionais carregados.

A propriedade que tem maior importância nos materiais sorventes e que tem papel fundamental em seu uso consiste na estrutura de poros. O número total de poros, sua forma e o tamanho determinam a capacidade de sorção (INGLESAKIS E POULOPOULOS, 2006), juntamente com a área superficial do sólido. De acordo com a IUPAC, os poros são classificados como na Tabela 2.12.

**Tabela 2.12:** Classificação dos poros de acordo com a IUPAC.

Tipo de poro	Diâmetro (d) do poro (nm)
Macroporos	$d > 50$
Mesoporos	$2 \leq d \leq 50$
Microporos	$d < 2$

### 2.7.2 Processo de adsorção com carvão ativado

O carvão ativado pode ser encontrado comercialmente na forma de pó (PAC, do inglês - *Powdered Activated Carbons*), granular (GAC, do inglês - *Granular Activated Carbons*) ou peletizada.

Devido ao carvão ter uma forte afinidade por substâncias orgânicas, mesmo em baixas concentrações, tem se tornado um importante método para tratamento de efluentes com a presença destas substâncias. Também é usado para purificar água para consumo de fontes que contêm pequenas quantidades, mas prejudiciais, de contaminantes orgânicos (COONEY, 1998).

O carvão ativado pode ser usado na forma granular ou em pó. O carvão ativado granular (CAG), quando usado em leito fixo, é colocado no interior de vasos cilíndricos, de forma a confinar o carbono como leito empacotado. A corrente de alimentação passa através do leito de carvão até atingir a saturação, quando então o leito é retrolavado. As condições usuais de operação, segundo Cooney (1998) são:

- tempo de residência de 15 a 35 minutos;
- fluxo de 733 a 1222 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> (vazão por área de seção transversal) se o fluxo é descendente;
- fluxo de 977 a 2444 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> se o fluxo é ascendente;
- pressão através da coluna de 0,22 bar.m<sup>-1</sup>, considerando a profundidade do leito.

O carvão ativado em pó (CAP) é geralmente adicionado na solução aquosa a ser tratada, sob agitação, na forma de suspensão.

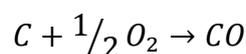
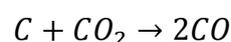
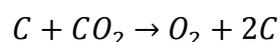
O carvão ativado, tanto em sua forma granular ou em pó, é obtido a partir de uma variedade de materiais carbonáceos, tais como: carvão (antracito, betuminoso), madeira, casca de côco e turfa. Caracterizado pela elevada área superficial, esta pode variar de 500 a 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Devido ao grande número de substâncias carbonáceas que pode ser convertida em carvão ativado, suas propriedades finais dependem significativamente do material que o originou (COONEY, 1998).

### **2.7.3 Ativação do carvão**

Segundo Cooney (1998), vários processos têm sido desenvolvidos para a ativação do carvão. Porém, o mais comum consiste da pirólise (aplicação de calor para causar mudanças químicas) no material de origem, seguida da oxidação, etapa de ativação do carvão. A seguir são descritas as duas etapas:

- Pirólise: consiste no aquecimento do material carbonáceo a 600 e 900° C, com ausência de ar.

- Oxidação: as principais características do carvão são estabelecidas durante a pirólise, sendo que a oxidação complementa a etapa anterior. A oxidação é realizada geralmente com vapor, embora possa ser usado ar e com menos frequência, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A temperatura varia de 600 a 900 °C. Durante a oxidação, o gás causa a erosão da superfície interna do carvão, desenvolvendo uma rede de finos poros e trocando os átomos ligados na superfície do carvão para formas específicas, como óxidos. As reações que ocorrem durante a ativação são as seguintes:



O tempo é uma variável importante na ativação. Com o passar do tempo mais poros são criados na estrutura do carvão, sendo que a área superficial interna aumenta. Porém, quanto mais tempo decorrer, poros adjacentes podem ser erodidos pelo gás e criarem um único poro, largo e com a área superficial interna reduzida (COONEY, 1998).

#### **2.7.4 Fatores que influenciam a sorção**

A eficiência dos processos de sorção de poluentes orgânicos e inorgânicos é influenciada por uma série de fatores, dos quais destacam-se os descritos a seguir.

- Propriedades do sólido sorvente: características como a área superficial, estrutura do poro, tamanho de partículas, distribuição granulométrica e química de superfície estão ligados à eficiência do processo. Quanto mais elevada a área superficial, maior a disponibilidade de superfície para a sorção. Liu *et al.* (2009a) encontraram que quanto maior a área superficial maior a adsorção em carvão ativado, comparando dois carvões comerciais. A estrutura do poro relaciona-se com o tamanho de poros, que devem ser maiores que o poluente para que a sorção seja efetiva. O tamanho de partícula e a distribuição granulométrica estão ligados à área superficial, pois esta aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho da partícula para sorventes não porosos. Os mecanismos de sorção também estão ligados com os grupos funcionais presentes na superfície do sorvente. Tsai *et al.* (2006) concluíram que a polaridade da superfície do carvão influencia de forma significativa a adsorção.

- Propriedades do sorvato: características como massa molar, hidrofobicidade e presença de grupos funcionais determinam a eficiência da sorção.

- Características da solução: as variáveis operacionais que são escolhidas para a realização da sorção podem influenciar os resultados finais, de forma que torna-se importante definir as condições ótimas de operação em que o processo deve ser conduzido. As características da solução, como outras substâncias presentes (que não o poluente de interesse), concentração do poluente a ser removido, pH e temperatura influenciam o processo de sorção. Tsai *et al.* (2006) mostraram que a concentração inicial da solução pode aumentar a eficiência do processo, provavelmente pelo aumento da transferência de massa da solução para a fase sólida. A temperatura afeta a velocidade do processo de sorção. Porém

temperaturas muito elevadas podem prejudicar o processo, uma vez que facilitam a dessorção. Dong *et al.* (2010) mostraram que o pH influencia a adsorção, pois pode modificar a carga da superfície do sorvente e sorvato e pode alterar a hidrofobicidade da molécula. Ainda, os autores observaram que a temperatura influencia na sorção, dependendo do mecanismo da reação, endotérmico ou exotérmico.

## **2.8 Técnicas utilizadas para remoção dos desreguladores endócrinos**

Atualmente, várias técnicas vêm sendo estudadas para a remoção de DEs, surgindo da necessidade iminente de melhorar o processo de tratamento de água para consumo. A seguir, são descritos estudos com diferentes técnicas de tratamento, reportados na literatura para a remoção de DEs, principalmente o BPA. Salienta-se que as técnicas a seguir, em sua maioria, servem para polimento, complementando o tratamento de ciclo completo, definido por Di Bernardo e Paz (2008) como: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

### **2.8.1 Processos com membranas**

Os PSM são bastante estudados para a remoção de DEs, como observa-se nos trabalhos descritos a seguir. Pela natureza do processo, relacionado com o tamanho da molécula de BPA e com as dimensões dos poros ou morfologia de forma geral da membrana, espera-se uma efetiva remoção por OI ou NF. Porém, existem estudos também para UF e até para a MF.

Xie *et al.* (2012) estudaram a remoção de BPA e outros DEs por OI e por Osmose Direta (OD). A vantagem da OD consiste na formação de *fouling* menos severo e mais reversível, segundo os autores. Foram avaliadas membranas de triacetato de celulose, com solução de alimentação de 500 µg.L<sup>-1</sup> de BPA, pH igual a 7,0 e pressão de operação de 10 bar. A OD foi mais efetiva na remoção de BPA, sendo que após 400 minutos de operação foram obtidas remoções de 75 e 90% para OI e OD, respectivamente.

Yüksel *et al.* (2013) avaliaram a remoção de BPA por membranas de NF e OI, constituídas de poliamida (PA) e acetato de celulose. A concentração inicial de BPA foi de 50 mg.L<sup>-1</sup> e a pressão de operação de 10 bar. Os autores concluíram que as

membranas de poliamida exibiram melhores resultados na remoção de BPA. Três tipos de membranas de OI de poliamida apresentaram remoções maiores ou iguais a 98%, enquanto membranas de OI de acetato de celulose apresentaram remoções que variaram de 10 a 40%.

A nanofiltração é uma técnica relativamente nova e que está sendo estudada para aplicação na remoção de micropoluentes. A massa molar de corte de membranas de NF encontram-se na faixa de 200 a 500 g.mol<sup>-1</sup>, que corresponde a massa molar dos micropoluentes orgânicos encontrados nas fontes de água para abastecimento (VERLIEFDE *et al.*, 2007).

Os mecanismos associados à remoção de DEs em membranas de NF são compostos por uma combinação de processos. Os mecanismos dominantes são adsorção, exclusão por tamanho e repulsão de cargas; esses mecanismos estão inter-relacionados e têm grande influência na remoção de DEs. É importante conhecer os mecanismos dominantes e suas interações com os parâmetros de operação para otimizar a rejeição dos DEs pelas membranas (BOLONG *et al.*, 2009).

A adsorção tem sido relacionada às interações hidrofóbicas entre o soluto e a membrana. A hidrofobicidade da membrana está relacionada ao ângulo de contato, enquanto hidrofobicidade do soluto está correlacionada ao logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (log K<sub>OW</sub>). Moléculas que possuem log K<sub>OW</sub> maior que 2 são usualmente referidas como hidrofóbicas.

O coeficiente de partição octanol-água (K<sub>OW</sub>) é uma medida da lipofilicidade de um composto e é definido como a razão da concentração do mesmo, no equilíbrio, após dissolução em um sistema de duas fases, formadas por dois solventes imiscíveis, água e octanol.

O modelo de solução difusão acontece em duas etapas: primeiro ocorre a adsorção inicial do micropolvente e em seguida, ocorre a passagem pela membrana através do fenômeno de difusão ou convecção. Isso pode causar a dessorção do poluente da membrana para a corrente de permeado, quando a concentração da corrente de alimentação é menor que a concentração de equilíbrio (ZHANG *et al.*, 2006).

A alta hidrofobicidade das moléculas favorece o fenômeno de adsorção, causando elevada rejeição inicial. Quando a adsorção alcança o equilíbrio, o

mecanismo de rejeição dependerá de outros fatores, como o tamanho da molécula (VERLIEFDE *et al.*, 2007).

Por outro lado, moléculas hidrofílicas podem ter rejeições elevadas devido a um fenômeno estérico de hidratação: substâncias hidrofílicas são mais solvatadas na fase aquosa e como consequência dessa associação, as moléculas do composto associadas com moléculas de água, podem ter seu diâmetro alterado. Desta forma, espera-se que moléculas hidrofílicas hidratadas sejam melhor rejeitadas que moléculas hidrofóbicas não-hidratadas, devido exclusivamente a exclusão por tamanho (BRAEKEN, *et al.*, 2005).

Geralmente, o aumento do pH contribui para deixar a membrana carregada negativamente, o que contribui para elevar a rejeição de DE carregados negativamente, pois a repulsão de cargas contribui afastando os compostos da membrana e impedindo que estes passem por ela (BOLONG, 2009).

O aumento da temperatura causa aumento da difusividade mássica e do fluxo convectivo dos componentes, isso causa um aumento na permeabilidade, que, por efeito de diluição, reduz a retenção (BOLONG, 2009).

De acordo com Verliefde *et al.*, 2007, os parâmetros que podem contribuir para a rejeição dos DE são, em ordem decrescente de importância: hidrofobicidade, tamanho molecular e  $pK_a$  (ou carga).

Devido a alta hidrofobicidade do 17  $\beta$ -estradiol, indicado pelo seu alto  $\log K_{OW}$ , uma alta rejeição inicial é esperada devido à adsorção. A rejeição decresce com o tempo, permanecendo em um nível relativamente alto devido à rejeição por tamanho da partícula, considerando que a membrana tenha MMC maior que a massa molar da substância. Os mesmos mecanismos ocorrem para o BPA, sendo que se espera uma rejeição menor, devido à exclusão por tamanho, considerando que o BPA tem massa molar menor que o estrogênio (VERLIEFDE *et al.*, 2007).

Bolong *et al.* (2009) afirmam que a rejeição dos micropoluentes, como também são chamados os desreguladores endócrinos, consiste na associação de diversos fatores relacionados à membrana, ao poluente e às condições operacionais do módulo. Quanto à membrana, são citados a permeabilidade, o tamanho de poro, a hidrofobicidade e a carga superficial. Para o poluente, o tamanho da molécula, a solubilidade, a difusividade, a polaridade, a hidrofobicidade e a carga. Ainda

condições operacionais como pressão e características da corrente de alimentação influenciam na remoção do poluente.

Para prever a remoção de micropoluentes, Verliefde *et al.* (2007) criaram um modelo para simular a intensidade de remoção destes, como observa-se na Tabela 2.13, a seguir.

**Tabela 2.13:** Categorias usadas para predição qualitativa de rejeição de micropoluentes orgânicos por nanofiltração.

<b>Categoria</b>	<b>Hidrofobicidade (log K<sub>ow</sub>)</b>	<b>Comparação de tamanhos</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>	<b>Mecanismo de rejeição</b>	<b>Predição qualitativa de Rejeição</b>
1	<2 (hidrofílico)	MM<MMC Tamanho <sup>a</sup> <tamanho de poro <sup>b</sup>	>pH (não- carregado)	Impedimento estérico	Moderada
2	<2 (hidrofílico)	MM>MMC Tamanho>tamanho de poro	>pH (não- carregado)	Impedimento estérico	Moderada a alta
3	>2 (hidrofóbico)	MM<MMC Tamanho<tamanho de poro	>pH (não- carregado)	Interações hidrofóbicas	Baixa
4	>2 (hidrofóbico)	MM>MMC Tamanho>tamanho de poro	>pH (não- carregado)	Interações hidrofóbicas	Moderada
5	<2 (hidrofílico)	MM<MMC Tamanho<tamanho de poro	<pH (carregado)	Repulsão de cargas	Alta
6	<2 (hidrofílico)	MM>MMC Tamanho>tamanho de poro	<pH (carregado)	Repulsão de cargas	Muito alta
7	>2 (hidrofóbico)	MM<MMC Tamanho<tamanho de poro	<pH (carregado)	Repulsão de cargas	Alta
8	>2 (hidrofóbico)	MM>MMC Tamanho>tamanho de poro	<pH (carregado)	Repulsão de cargas	Muito alta

MM: Massa molar do poluente

MMC: Massa molar de corte da membrana

a: tamanho do poluente

b: tamanho de poro da membrana

Fonte: Verliefde *et al.*, 2007.

Segundo Dudziak e Bodzek (2009), dentre as características da solução de alimentação, ou seja, a água a ser tratada por NF, podem influenciar na remoção as seguintes condições: teor e tipo de matéria orgânica, teor e tipo de matéria inorgânica ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ), pH e força iônica.

Zhang *et al.* (2006) avaliaram a eficiência da remoção de BPA de membrana de nanofiltração de 200 Da composta por polietersulfona e com camada de topo de poliamida. No início da filtração foram obtidas retenções maiores que 90%, sendo que a retenção observada decresceu para cerca de 50% no decorrer do processo devido à adsorção do BPA na estrutura da membrana. A adsorção máxima na membrana chegou a  $30 \mu\text{g.m}^{-2}$  de BPA, sendo que a saturação da membrana foi atingida com  $5,7 \text{ L.m}^{-2}$  (volume por área de membrana). A concentração inicial não afetou de forma perceptível a retenção observada, sendo testadas as concentrações de 1, 5 e  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

A adsorção de poluentes em membranas pode ser de natureza química ou física ou, ainda, devida a ambas. Quando é física, o processo é completamente reversível, enquanto se for química pode ser reversível, quando ocorrem ligações fracas como ligações de hidrogênio e complexação ou irreversível, quando ligações fortes são formadas, como reações que envolvem polimerização (ZHANG *et al.*, 2006).

O efeito da presença de sais na solução de BPA foi avaliado por Zhang *et al.* (2006), os autores concluíram que acrescentando NaCl até atingir uma força iônica de 50 mM, não houve alteração na retenção de BPA. Com concentrações maiores, houve um decréscimo na retenção. Os autores atribuem este fato a dois fenômenos que podem ocorrer isolada ou concomitantemente. Um deles, devido a maior concentração de sal, em um pH constante, faria com que a dupla camada elétrica da superfície dos poros ficasse mais compactada, resultado da maior presença de cargas, o que acarretaria um aumento no tamanho dos poros. Outro fenômeno, é que na presença de sal e BPA, a água solvatará preferencialmente o sal, então o BPA não hidratado apresentaria um volume menor se comparado com a molécula solvatada, isto faria com que ele passasse mais facilmente pelos poros da membrana.

Ainda, segundo Zhang *et al.* (2006), a adição de 1 ppm de material orgânico não modificou a retenção de BPA pela membrana e o *fouling* foi negligenciável.

A modificação da superfície de membranas com a adição de determinadas partículas para prover aumento na remoção de um determinado composto também vem sendo estudada para o BPA. Bolong *et al.* (2010) testaram uma membrana fibra oca de NF fabricada em laboratório de polietersulfona (PES) modificada pela adição de partículas carregadas negativamente para a remoção de BPA. As concentrações iniciais de BPA foram de 5, 50, 100 e 500 ppm, sendo usados como matriz água destilada e efluente doméstico. O pH da solução de BPA em água destilada foi mantido em 5,0. A retenção de BPA variou de 30 a 70% para a membrana de PES modificada e de 20 a 40% para a membrana sem modificação. Na solução de efluente o pH foi mantido em 5,5. Nesse caso, a rejeição foi ligeiramente menor se comparado à água destilada. Quando o pH da solução de efluente foi aumentado para 8,0, obteve-se remoção de BPA de 90%, com concentração de alimentação de 10 ppm, para a membrana modificada. Nesse caso, o BPA torna-se carregado negativamente e ocorre repulsão eletrostática com a membrana modificada, também de carga negativa. O aumento do pH da solução de alimentação não provocou aumento significativo na membrana de PES não modificada, o que confirma a teoria de repulsão eletrostática.

Kim *et al.* (2008) avaliaram a modificação em membrana de NF de poliamida. A membrana comercial sofreu uma sequência de polimerizações até ter grupos funcionais modificados pela adição de ácido succínico. As modificações aumentaram a eficiência de remoção do BPA de 74%, encontrado na membrana comercial sem modificação, para mais de 95% para a mesma membrana modificada. Embora a membrana tenha ficado com superfície carregada negativamente, este não foi o motivo do aumento da remoção, uma vez que o BPA permanece neutro nas condições testadas. O acréscimo da remoção de BPA ocorreu pelo bloqueio estérico causado pelas etapas de polimerização.

A adsorção dos DEs é esperada de ocorrer em membranas de NF e OI, já que aqueles possuem massas moleculares um pouco superiores a  $200 \text{ g.mol}^{-1}$ . Porém, muitas vezes membranas de MF e UF são efetivas na remoção de DEs devido a maior porosidade destas e conseqüente maior disponibilidade de sítios na membrana para que ocorra a adsorção (SU-HUA *et al.*, 2010).

Su-Hua *et al.* (2010) estudaram a remoção de BPA para várias membranas de ultrafiltração, sendo a solução de alimentação com concentração inicial de  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$

de BPA, 1 mM NaHCO<sub>3</sub>, 20 mM NaCl e pH 8,0. As membranas analisadas foram de 500 Da, 1, 3 e 10 kDa sendo o material constituído de celulose regenerada e duas de 20 kDa, uma de polissulfona (PSf) e outra de polietersulfona (PES). As membranas de celulose regenerada de 3 e 10 kDa não tiveram remoção significativa de BPA, sendo que a de 1 kDa apresentou remoção inicial de 20% e de 500 Da em torno de 80%. Por outro lado as membranas de 20 kDa testadas apresentaram remoções de BPA de 80 e 90% para aquela de polietersulfona e polissulfona, respectivamente. Para todas as membranas estudadas, a retenção de BPA decresce com o aumento do volume filtrado.

No mesmo estudo, Su-Hua *et al.* (2010) avaliaram a influência de variação de parâmetros como concentração inicial, pH, força iônica e matéria orgânica na remoção de BPA pela membrana de polissulfona de 20 kDa. Variando a concentração de 100 a 500 µg.L<sup>-1</sup> de BPA, a diferença na retenção apresentou variações de 5 a 10%. Explica-se pela membrana ter área para adsorção finita, o que implica em limite de quantidade de BPA adsorvido. Quanto à força iônica, a adição de CaCl<sub>2</sub> não provocou mudanças na retenção de BPA. Em relação ao pH, quando este permaneceu menor que 10, não houve variação na retenção; em pH 10, houve um decréscimo da retenção de BPA de 24,4%, pois o BPA torna-se carregado em pH 10, diminuindo a formação de ligações de hidrogênio com a membrana e de interações hidrofóbicas, sendo que seu coeficiente de partição octanol/água (log K<sub>OW</sub>) diminui de 3,43 para 3,03 em pH 1–8 e 10, respectivamente. A presença de matéria orgânica causa um decréscimo de 10% na retenção de BPA, pois além de competir pelos sítios de adsorção com o BPA, a matéria orgânica combina-se com este composto, resultando em molécula negativa e assim ocorrendo repulsão de cargas com a membrana.

Bing-zhi *et al.* (2010) estudaram a remoção de BPA em membrana de microfiltração de fibra oca de fluoreto de poli(vinilideno)(PVDF). Avaliaram a remoção de BPA com diferentes concentrações iniciais, além do efeito de pH, força iônica e presença de matéria orgânica. A remoção foi reduzida de 95% no início da filtração para 20% no final da filtração, indicando a adsorção do micropoluinte na membrana. O aumento na concentração de BPA não indicou alteração significativa na remoção. A remoção de BPA em função do pH foi avaliada em pH 3,3 e 7,0 que tiveram remoções em torno de 70%, sendo que baixou para 30% em pH 10,0 e 11%

em pH 11,0. A presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e matéria orgânica não demonstraram impacto na remoção de BPA.

### 2.8.2 Sorção

A técnica de adsorção com carvão ativado, em especial o CAG, apresenta vantagens em sua aplicação. Este sólido apresenta características importantes para o processo, como elevada área superficial, superfície porosa e reativa que permite a adsorção de contaminantes. Porém, a desvantagem desses processos está na transferência de fase dos contaminantes para o sorvente, que precisa também de tratamento para a disposição final ou regeneração.

Em estudo realizado por Tsai *et al.* (2006), a concentração da solução foi de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , dosagem de adsorvente de  $0,25 \text{ g.dm}^{-3}$ , pH 7,0 e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Foram testados dois tipos de CAG e quatro minerais: andesita, terra diatomácea, terra ativada branqueada e dióxido de titânio. A adsorção de BPA foi significativamente maior em CAG, segundo os autores provavelmente devido à baixa polaridade do carvão. Aumentando a concentração inicial da solução também aumentou a adsorção de BPA, devido ao aumento da transferência de massa. Verificando a influência do pH, sendo este analisado em intervalo de 3 a 13, percebe-se um decréscimo da adsorção do composto quando o pH varia de 9 a 13. A adsorção também variou com a dosagem de adsorvente, dosagem de adsorvato e tamanho de partícula do carvão.

Liu *et al.* (2009a) testaram a adsorção de BPA em carvão ativado, em dois tipos de carvão comercial, W20 e F20, com área superficial de  $1777$  e  $996 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Estes foram submetidos a tratamento de oxidação com ácido nítrico e tratamento térmico. A concentração inicial de BPA testada foi de  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ . Foram utilizados  $10 \text{ mg}$  de carvão para  $100 \text{ mL}$  de solução. O tratamento de oxidação reduziu a área superficial do carvão, enquanto que após o tratamento térmico não houve modificações na área. Quando comparados os dois carvões sem tratamento, o W20 apresentou adsorção de BPA superior ao F20. A adsorção obedeceu uma cinética de pseudo-segunda ordem e os dados podem ser visualizados na Tabela 2.14, para a temperatura de  $298 \text{ K}$  e pH 7.

**Tabela 2.14:** Resultados do experimento de adsorção em carvão ativado.

Descrição Carvão	Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Adsorção no equilíbrio (mg.g <sup>-1</sup> )	
		experimental <sup>a</sup>	segundo o modelo <sup>b</sup>
W20	1777	375,53	382,12
W20 tratado com oxidação	1,27	57,08	59,17
W20 com tratamento térmico	1760	430,33	432,34
F20	996	317,67	333,33
F20 tratado com oxidação	900	115,37	119,05
F20 com tratamento térmico	1000	223,48	232,56

a: resultados experimentais

b: resultados obtidos pelo modelo de cinética de pseudo-segunda ordem

Fonte: Liu *et al.* (2009a).

Ainda, Liu *et al.* (2009a) testaram a influência do pH, temperatura e força iônica na adsorção de BPA nos carvões W20 e W20 tratado termicamente. A pHs maiores que 11, houve redução na adsorção de BPA pelo aumento das forças repulsivas com a solução básica. Devido ao mecanismo de fisiossorção, o aumento da temperatura reduziu a adsorção de BPA, pela característica exotérmica da ligação. Em baixas concentrações de NaCl houve decréscimo da adsorção, mas aumentando a concentração houve acréscimo da adsorção.

Sui *et al.* (2011) compararam a remoção de BPA em carvão denominado mesoporoso, fabricado a partir de um copolímero e CAP convencional. Foi usada concentração da solução de 25 mg.L<sup>-1</sup> de BPA e 100 mg.L<sup>-1</sup> de carvão. O carvão mesoporoso apresentou cinética de adsorção do BPA mais elevada. Além disso, o carvão mesoporoso, com variação do pH da solução de 3 a 13, apresentou redução significativa de BPA com o pH variando de 9 a 13. O aumento de temperatura diminuiu a adsorção do BPA.

A matéria-prima que origina o carvão influencia na adsorção de DEs, como o BPA. Choi *et al.* (2005) mostraram que a carga superficial do carvão está relacionada à adsorção de BPA. Em condições de pH neutro, carvão ativado oriundo de casca de coco possui carga positiva, de madeira possui carga negativa e de carvão mineral apresenta carga neutra. Assim o carvão de madeira, com carga negativa, apresentou menor adsorção de BPA que os outros carvões. A conclusão do estudo é que a adsorção em CAG de diferentes matérias-primas é principalmente influenciada pelo volume de poros do carvão ativado, mas a carga superficial do carvão também é importante devido às interações elétricas.

Dong *et al.* (2010) estudaram a adsorção de BPA em zeólitas modificadas com hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). No experimento foi utilizado 0,05 g de adsorvente para 250 mL de solução, sendo que a concentração inicial de BPA testada foi de 100 mg.L<sup>-1</sup>. O pH influencia a adsorção, sendo que em pH menores que 7 a quantidade de BPA adsorvido permaneceu constante e aumentando gradualmente com o aumento do pH. Isso sugere que espécies aniônicas de BPA tem maior afinidade pela zeólita modificada que espécies neutras. O acréscimo de NaCl promoveu um aumento da adsorção de BPA, principalmente quando a concentração de sal foi superior a 0,2 M. A presença de NaCl diminui a solubilidade do BPA, favorecendo a adsorção. Quanto a temperatura, aumentando-a de 5 para 50°C, observou-se um decréscimo da remoção de BPA, devido ao mecanismo de adsorção pela zeólita modificada ser exotérmico. A zeólita não modificada não apresentou adsorção significativa de BPA, com capacidade de sorção máxima de 3,5 mg.g<sup>-1</sup>, enquanto para a zeólita modificada foi de 114,9 mg.g<sup>-1</sup>.

Zhou *et al.* (2011) compararam a remoção de BPA através da biossorção de fibras de turfa, testando a modificação destas com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamonio (HTAB). As soluções de BPA testadas possuíam concentrações iniciais de 10, 30 e 45 mg.L<sup>-1</sup>, sendo a quantidade de sorvente adicionada de 0,05 g para 50 mL de solução. A capacidade de sorção da turfa não modificada foi de 1,97, 4,53 e 6,48 mg g<sup>-1</sup>, e daquela modificada com HTAB foi de 7,91, 21,67 e 31,40 mg.g<sup>-1</sup>, considerando a concentração inicial de BPA de 10, 30 e 45 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. A turfa modificada com HTAB removeu mais moléculas de BPA que aquela não modificada e, ainda, teve uma taxa de dessorção menor. Concluiu-se que as interações hidrofóbicas aumentam com as modificações na turfa

ocasionadas pelo HTAB. Este, com sua porção polar, liga-se à turfa, enquanto sua porção apolar permanece livre para realizar as interações hidrofóbicas com as moléculas de BPA.

Park *et al.* (2010) estudaram a possibilidade de regeneração de PAC, adsorvido com BPA, através da foto oxidação com  $\text{TiO}_2$ . Obtiveram 67%, 74% e 89% dos sítios adsorvidos com BPA recuperados após 4, 6 e 12 horas de oxidação fotocatalítica, respectivamente, em pH igual a 7,0. O aumento de irradiação UV aumenta a regeneração do carvão.

Diante do exposto, é possível concluir que a sorção é uma alternativa viável para a remoção de BPA. O carvão, assim como outros sólidos sorventes, podem ser utilizados, observando a necessidade de otimização das condições operacionais. Ainda, existem alternativas, como aquela estudada Park *et al.* (2010) para a regeneração do sorvente.

### **2.8.3 Ozonização**

Bila *et al.* (2007b) estudaram a remoção do  $17\beta$ -estradiol por ozonização em três diferentes valores de pH 3,0, 7,0 e 11,0 nas concentrações iniciais de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Valores baixos de pH ( $\text{pH} < 4$ ) favorecem a oxidação via ozônio molecular, que é um oxidante mais seletivo com grupamentos específicos. O aumento do pH na ozonização ou a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorece a decomposição do  $\text{O}_3$  em radicais OH. Em pH maior que 10, o  $\text{O}_3$  é instantaneamente decomposto em radicais OH. Já em pH 7, ambos oxidantes podem estar atuando simultaneamente. No estudo de remoção do estradiol, os autores observaram que a concentração residual diminuiu com o aumento do pH, ou seja, em pH 11 a oxidação foi mais rápida e mais eficiente que para baixas concentrações. Nos três valores de pH investigados, a ozonização alcançou altas remoções, maiores do que 99,1%. Contudo, em pH 7 e 11, a atividade estrogênica não foi totalmente removida, mesmo com aumento da dosagem de ozônio, indicando que provavelmente subprodutos estrogênicos foram formados. Os experimentos realizados no efluente de ETE indicaram que o  $17\beta$ -estradiol é mais lentamente oxidado em uma matriz mais complexa, onde estão presentes outras substâncias orgânicas oxidáveis pelo ozônio.

Ferreira (2008) estudou a remoção de  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol pelos processos ozonização e  $O_3/H_2O_2$ , com concentrações iniciais de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cada estrogênio. Ambos os processos foram efetivos tanto na remoção dos estrogênios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol separadamente, quanto da mistura dessas substâncias. Em todos os valores de pH avaliados (pH 3, 7 e 11), baixas dosagens de ozônio ( $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foram capazes de remover mais de 96 % dos estrogênios. Considerando-se a atividade estrogênica, em pH 3 foi totalmente removida, mesmo com baixas dosagens de ozônio ( $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tanto para o processo de ozonização quanto para  $O_3/H_2O_2$ . Entretanto, em pH 7 e 11 a estrogenicidade não foi completamente removida, provavelmente devido aos subprodutos formados pela oxidação via radical OH. Houve um pequeno aumento na remoção dos estrogênios com o aumento da dosagem de ozônio, evidenciando a dificuldade de remoção desses poluentes em concentrações muito baixas, da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$ .

#### 2.8.4 Outros

Na literatura são encontradas também outras formas de remoção de BPA, sendo que alguns trabalhos estão descritos a seguir.

Cui *et al.* (2009) avaliaram a remoção de BPA por degradação eletroquímica, onde foram estudados vários tipos de ânodos. Como objetivavam o estudo dos intermediários da degradação formados, a concentração inicial usada foi alta, de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de BPA. As remoções foram dependentes do tipo de ânodo, conseguindo até 90% de remoção de COT (Carbono Orgânico Total), usado para medir a remoção no estudo.

Os processos oxidativos avançados também são aplicados na remoção de DEs. Torres *et al.* (2007) verificaram que BPA foi removido completamente após 90 minutos com ultrassom. Porém a combinação de ultrassom com radiação UV e Fe(II), além de aumentarem a remoção de matéria orgânica de um modo geral, permitiram a total remoção de BPA com menor consumo de energia.

O BPA foi oxidado por  $K_2FeO_4$  (Fe(VI)) em estudo de Zhang *et al.* (2012). Com concentração inicial de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , o BPA foi completamente removido em 30 minutos e com razão molar de Fe(VI)/BPA de 3. Foi indicada no estudo a formação de intermediários de degradação. A presença de outras substâncias na água, como ácidos húmicos, silicatos, entre outros, diminuem a eficiência de remoção de BPA.

A biodegradação que ocorre em ETEs, principalmente no que refere-se ao processo de lodos ativados, também favorece a remoção de BPA. Na revisão publicada por Liu *et al.* (2009b) pode ser observada a compilação de trabalhos publicados que mostram remoções de BPA variáveis em diferentes ETEs, que dependendo das condições, ficaram baixas, atingindo 10%, sendo que o mais comum é ficar entre 50 e 90% de remoção.

## **2.9 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica**

Os efeitos dos desreguladores endócrinos são iminentes sobre a saúde dos seres humanos e de outros animais. A problemática dos desreguladores endócrinos envolve desde o tratamento de efluentes, que não remove totalmente estas substâncias, até o tratamento de água para consumo humano. Através das técnicas do tratamento de ciclo completo também não se consegue eliminar completamente estas substâncias, sendo que as mesmas são prejudiciais mesmo em baixíssimas concentrações.

Desta forma, é imprescindível que o tratamento de água seja complementado com outras técnicas, que permitam a remoção de desreguladores endócrinos como o BPA.

Uma gama de técnicas vem sendo estudada na literatura, como foi citado. Dentre elas, os PSM e a adsorção em carvão ativado destacam-se como metodologias que podem ser empregadas.

Para alcançar as eficiências necessárias, torna-se importante a escolha correta do tipo de material das membranas e também do processo com membranas. Metodologias que se mostram eficientes, com OI e NF, são operadas à pressões mais elevadas, por isso surge a necessidade de testar processos como a UF, que requer pressões menores.

O carvão ativado vem sendo usado com frequência no tratamento de água, pois é capaz de adsorver variados compostos presentes na água. Para a adsorção do BPA, é importante a escolha adequada dos parâmetros de operação.

## **Capítulo 3**

### **Materiais e Métodos**

Neste capítulo está apresentada a metodologia empregada na realização do trabalho, detalhando os reagentes e procedimentos analíticos e operacionais utilizados para o desenvolvimento experimental.

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Processos de Separação por Membranas (LASEM) e no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### **3.1 Reagentes usados nos experimentos**

Na Tabela 3.1 estão listados os reagentes usados nos experimentos e nas análises, bem como algumas indicações sobre a sua procedência.

**Tabela 3.1:** Reagentes usados nos experimentos.

Nome comercial	Marca	CAS	Pureza
Bisfenol A	Aldrich	80-05-7	PA
PEG 1000	Fluka Analytical	25322-68-3	PA
PEG 2000	Merck	25322-68-3	PA
PEG 400	Dinâmica	25322-68-3	PA
PEG 600	Sigma	25322-68-3	PA
Acetonitrila	Vetec	75-05-8	Grau HPLC
Metanol	Vetec	67-56-1	Grau HPLC
Carvão ativado granular (1-2mm)	Synth	7440-44-0	PA

Os reagentes que se apresentam em forma sólida tiveram sua massa medida em balança analítica da marca *Marte*, modelo AY220. Esta quantifica massa mínima de 0,01 g e máxima de 220 g. O erro das medidas é de 0,001 g.

### 3.1.1 Solução de BPA

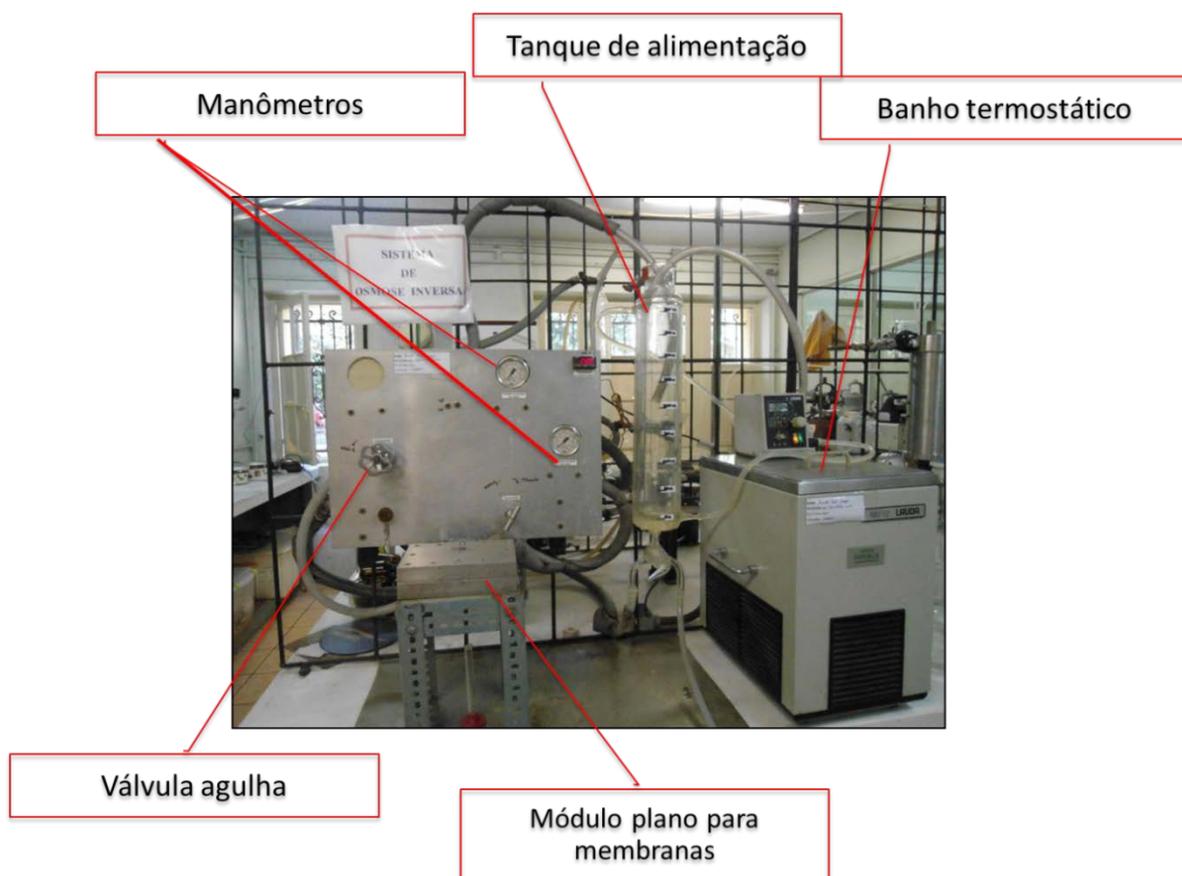
Foram preparadas soluções estoque de BPA de 1 g.L<sup>-1</sup> em metanol, devido a difícil dissolução deste em água, como indicado pelo alto valor de K<sub>OW</sub> (CHOI *et al.*, 2005; REZAEI *et al.*, 2010; XIU *et al.*, 2012). Esta solução estoque foi dissolvida em água destilada na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> e, a partir desta, foram preparadas as soluções utilizadas nos experimentos, realizando-se as diluições adequadas em água destilada.

As soluções estoque foram mantidas refrigeradas a 4°C e usadas no período máximo de um mês.

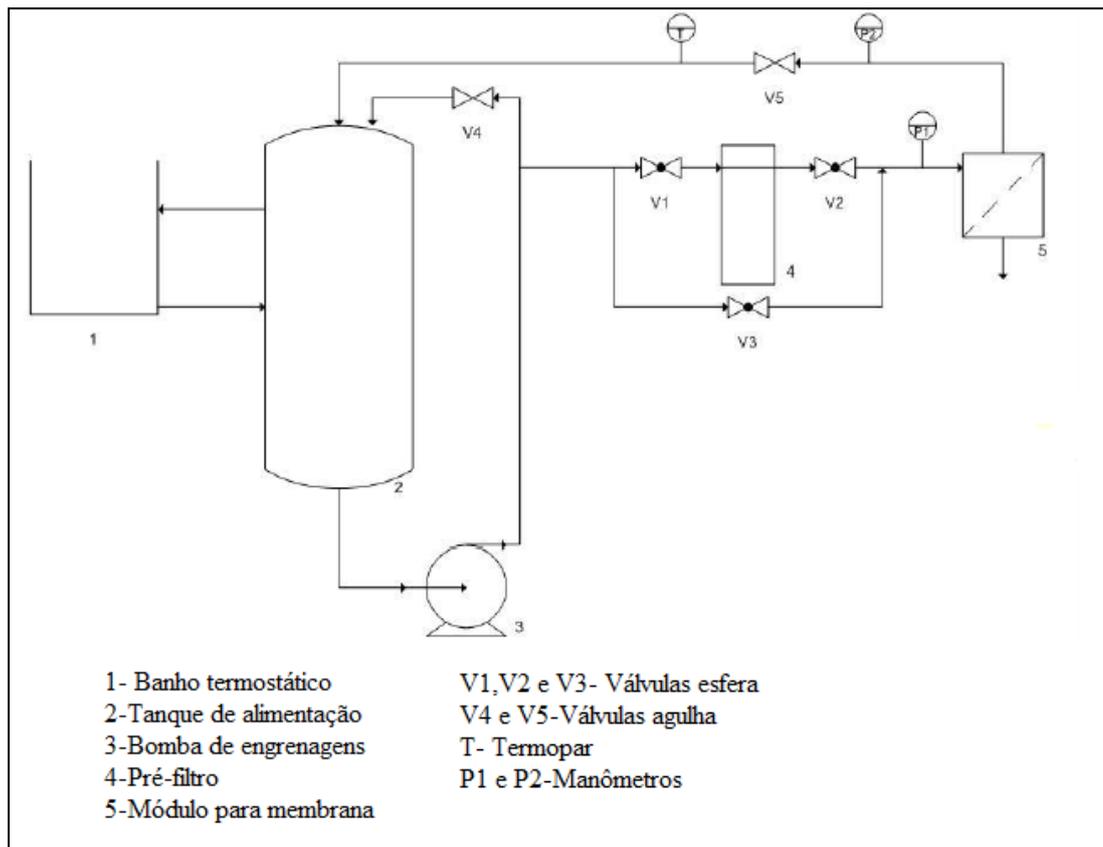
## 3.2 Experimentos com membranas

### 3.2.1 Equipamento de filtração

Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema de filtração com membranas de bancada, cuja fotografia e representação esquemática podem ser visualizadas na Figura 3.1 e na Figura 3.2, respectivamente.



**Figura 3.1:** Fotografia do sistema de bancada de filtração por membranas.



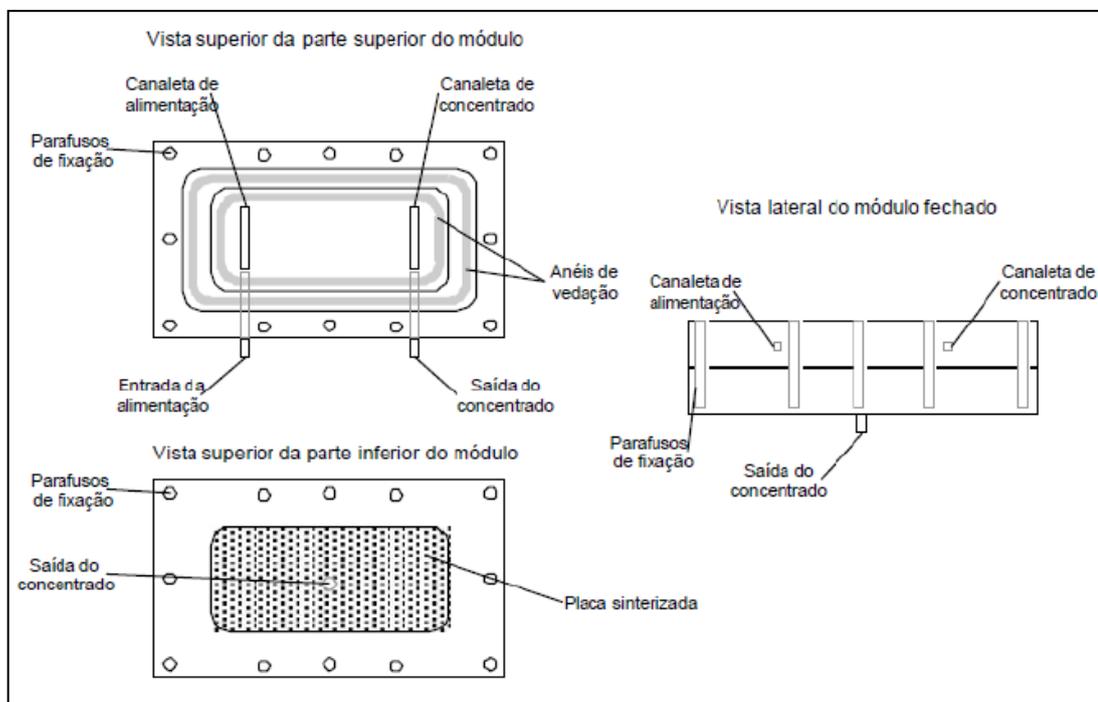
**Figura 3.2:** Representação esquemática da unidade de bancada de filtração (adaptado de Kraemer (2009)).

Os principais componentes da unidade de bancada estão descritos a seguir:

- banho termostático (1), marca *Lauda*, com reservatório de 20 L, controle analógico de temperatura, precisão de 2<sup>o</sup> C, operando na faixa de temperatura de 20 a 100<sup>o</sup> C;
- tanque de alimentação encamisado (2), de vidro, com capacidade de 2 L;
- bomba de engrenagens (3), cuja fabricante é a *Procon*, construída em aço inoxidável e grafite, fornecendo uma pressão máxima de 17,23 bar e vazão máxima de  $7,89 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- um pré-filtro (4) da marca *Cuno* e fabricante *Engefiltros*, com carcaça de aço inoxidável. O material do elemento filtrante é o polipropileno, e o tamanho de poro nominal é de 1  $\mu\text{m}$ ;
- módulo plano para membrana (5);
- três válvulas tipo esfera de ½ polegada (V1, V2 e V3), fabricadas pela *Valmicro*;

- duas válvulas tipo agulha (V4 e V5) de  $\frac{1}{2}$  polegada e de aço inoxidável 316 fabricadas pela *Triunion*,;
- termopar do tipo J (T), envia um sinal para um indicador de temperatura modelo *West 2300*, com graduação decimal em graus Celsius;
- dois manômetros (P1 e P2), de aço inoxidável, instalados na entrada do módulo (corrente de alimentação) e na saída do módulo (corrente de concentrado), respectivamente, da marca *Wika*. Possuem escala de 0 a 40  $\text{kgf.cm}^{-2}$  (600 psi).

O módulo de filtração para membranas planas, representado na Figura 3.3, é dividido em duas partes. A parte superior, onde a corrente de alimentação é distribuída uniformemente pela canaleta de alimentação, sendo que o fluido que não permeou a membrana é recolhido na canaleta do concentrado. A parte inferior consiste de uma placa de aço inoxidável perfurada, onde o permeado escoa até o orifício de saída. Ainda, dois anéis são responsáveis pela vedação entre a parte superior e inferior do módulo. A área de membrana útil do módulo é de aproximadamente 63  $\text{cm}^2$ .



**Figura 3.3:** Desenho esquemático representando a vista superior da parte superior, vista superior da parte inferior e vista lateral do módulo de membrana (adaptado de Silva (2005)).

### 3.2.2 Membranas

As membranas usadas nos experimentos, bem como suas características, são apresentadas na Tabela 3.2, a seguir.

**Tabela 3.2:** Características das membranas utilizadas neste trabalho fornecidas pelos fabricantes.

Tipo	PL-1	Sy-10	OI
Fabricante	Millipore	Synder	Toray
MMC (kDa)	1	10	-
Rejeição Salina (%)	-	-	99,9
Material	Celulose regenerada	Polietersulfona (PES)	Poliamida (PA)
Faixa de pH	3-13	2-11	2-11
Pressão máxima (bar)	4,9	7,8 <sup>a</sup> -0,7 <sup>b</sup>	41

MMC: massa molar de corte

a: pressão máxima de entrada

b: pressão mínima de saída

As membranas PL-1 e Sy-10 consistem de membranas novas. A membrana de OI consiste de membrana descartada da REFAP (Refinaria Alberto Pasqualini S.A.), portanto a rejeição salina descrita na tabela refere-se à membrana nova, sendo que a retenção atual da membrana usada nos experimentos foi medida e será apresentada no capítulo de Resultados e Discussão.

O módulo do qual a membrana de OI foi retirada possui diâmetro de 8 polegadas, área de 37 m<sup>2</sup>, rejeição salina de 99,9% e a produção de permeado é de 38,6 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>. As condições para a determinação destes parâmetros, segundo a folha de especificações, são uma solução com concentração de 2.000 ppm de NaCl, em pH 7, na temperatura de 25°C e sob uma pressão de alimentação de 1,55 MPa. Uma rejeição mínima de 99% e uma vazão de permeado mínima de 31 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup> são garantidos. Além das condições limite de operação apresentadas na Tabela 3.2, o fabricante recomenda temperatura máxima de 45°C, SDI inferior a 5 e concentração de cloro não detectável. A unidade de OI da REFAP é usada para desmineralização

de água para sistemas de geração de vapor. Outros usos da água desmineralizada incluem o preparo de soluções de limpeza do próprio sistema de osmose inversa e do sistema de microfiltração (MARTINS, 2012).

### **3.2.3 Compactação das membranas**

A compactação das membranas tem por objetivo realizar o adensamento da microestrutura, para que este fenômeno não aconteça durante a operação (ou que sua ocorrência seja desprezível), o que poderia causar variações no fluxo que não seriam decorrentes da operação.

O tempo de compactação foi determinado como aquele em que o fluxo de permeado fosse constante com o tempo. As membranas foram compactadas utilizando uma pressão maior que a de operação, consistindo de 6 bar para a PL-1 e Sy-10. A membrana de OI não foi compactada, pois para membranas densas este fenômeno não é relevante.

### **3.2.4 Medidas de permeância**

As medidas de permeância hidráulica foram realizadas medindo-se o fluxo de água destilada através da membrana em diferentes pressões. O objetivo destas medidas é avaliar o comportamento da membrana em diferentes pressões.

As medidas do fluxo permeado foram realizadas pelo método volumétrico direto. Este consiste em calcular o fluxo através da medição do tempo que um fluido leva para preencher o volume fixo de uma proveta, com área de membrana conhecida. A permeância hidráulica corresponde ao coeficiente angular da equação da reta plotando-se o gráfico de fluxo permeado *versus* pressão de operação.

As medidas de permeância foram realizadas nas pressões de saída do módulo de 2, 3, 4, 5 e 6 bar, para as membranas PL-1 e Sy-10. Para a membrana de OI as pressões foram de 5, 6, 7 e 8 bar.

### **3.2.5 Medidas de retenção observada**

A medida de retenção observada da membrana PL-1 foi realizada medindo-se a remoção de polietilenoglicol (PEG) de diferentes MMC (400 Da, 600 Da, 1 kDa e 2 kDa). Foram permeadas através da membrana, soluções de PEG em diferentes pressões de saída (2, 3, 4 e 5 bar). Essas soluções foram preparadas na

concentração de 0,5 g.L<sup>-1</sup>. Foram recolhidas alíquotas de permeado e concentrado, sendo a concentração de PEG determinada por CLAE, conforme a Equação 3.1.

$$R_{obs} = \frac{C_c - C_p}{C_c} \times 100 \quad (3.1)$$

onde:

$R_{obs}$ : retenção observada (%);

$C_c$ : concentração do concentrado (g.L<sup>-1</sup>);

$C_p$ : concentração do permeado (g.L<sup>-1</sup>).

A retenção observada para a membrana de OI, denominada retenção salina, foi realizada concomitantemente com as medidas de fluxo permeado, para cálculo da permeância hidráulica. Foi preparada uma solução de 2 g.L<sup>-1</sup> de cloreto de sódio (NaCl), medindo-se o fluxo permeado e recolhendo amostras do concentrado e do permeado, em triplicata. As pressões usadas para cálculo da permeância foram de 5, 6, 7 e 8 bar. A concentração de NaCl das amostras foi determinada pela condutividade elétrica, e a retenção salina calculada utilizando-se a Equação 3.2:

$$R_{sal} = \frac{C_{ec} - C_{ep}}{C_{ec}} \times 100 \quad (3.2)$$

onde:

$R_{sal}$ : retenção salina (%);

$C_{ec}$ : condutividade elétrica do concentrado (μS.cm<sup>-1</sup>);

$C_{ep}$ : condutividade elétrica do permeado (μS.cm<sup>-1</sup>).

A condutividade elétrica, expressa em microSiemens por centímetro (μS.cm<sup>-1</sup>) é usada como indicador da concentração de sais, pois varia de forma linear proporcionalmente à concentração de sais. É preferível seu uso, pois é uma medida rápida e confiável, simplificando a determinação da retenção salina da membrana.

### **3.2.6 Medidas de remoção de BPA**

As medidas de remoção de BPA foram calculadas através da retenção observada (R) para as membranas, de acordo com a Equação 3.3, a seguir.

$$R(\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100 \quad (3.3)$$

onde:

$C_a$  = concentração do BPA na corrente de alimentação ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ );

$C_p$  = concentração do BPA na corrente de permeado ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

As coletas das alíquotas para posterior análise de quantificação de BPA foram realizadas nas correntes de permeado e de concentrado, sendo que este último representa a solução de alimentação que pode sofrer alteração no decorrer do processo, sendo por isso mais representativa a coleta nesta corrente para calcular a retenção observada. As alíquotas sempre foram coletadas em volume de 25 mL, para não ter influência da variação de concentração em função do volume permeado. Além disso, a concentração inicial foi de  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  de BPA.

Nos experimentos realizados com membranas de UF (PL-1 e Sy-10), para os testes de remoção de BPA, sempre foram utilizadas membranas novas e, no caso da Sy-10, previamente compactadas. Para a membrana OI, proveniente de módulo descartado na indústria, os pedaços testados sempre foram descartados após o uso nos testes de remoção de BPA. Essas medidas foram tomadas para manter a homogeneidade dos testes e eliminar possíveis influências de outros usos.

A influência do pH foi testada para a membrana Sy-10, sendo testados os pHs 7 e 10. Os dois pHs foram escolhidos em função do BPA estar neutro no pH 7, sendo que no pH 10 está dissociado, conforme Figura 2.6, dessa forma possibilitando a comparação da influência de ambas as formas de BPA.

Além disso, os experimentos de remoção de BPA com membranas foram realizados em duplicata. Como para os PSM tem-se a particularidade de retirar pedaços pequenos de membrana, que podem diferir quando comparados entre si, pelas imperfeições originadas da própria fabricação, optou-se por colocar a repetição como anexo, ao invés de apresentar a média das repetições.

Nos testes de remoção de BPA para as membranas PL-1 e Sy-10, a pressão de saída do módulo foi mantida sempre em 5 bar, enquanto para a membrana OI foi mantida em 7 bar.

### 3.3 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em equipamento Agitador de Wagner (*Marconi* modelo 160BP), que tem capacidade para até 8 frascos *Duran*, conforme pode ser visualizado na Figura 3.4a.

A solução inicial usada nos experimentos apresentou concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de BPA. Foram colocadas alíquotas de 100 mL desta solução com 0,5 g de CAG, em cada frasco, para cada experimento.

A escolha da dosagem de carvão aplicada em cada frasco provém de resultados obtidos em trabalhos realizados no LASOP (UFRGS) que demonstram que, para a maioria das remoções, a massa de CAG utilizada é a mesma usada neste trabalho.

Foram realizados ensaios com diferentes valores de pH (2, 4, 7, 8, 10), tempos de contato de até 140 minutos, variando-se a concentração inicial de BPA em 10, 15 e  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo que as duas últimas variáveis foram analisadas para o pH ótimo. Ainda, foi simulada a condição de submeter o concentrado do processo de separação por membranas para adsorção em CAG. Para tanto, foi avaliada a remoção de BPA com concentração inicial de  $500 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , em pH 7, por 60 minutos, com a mesma quantidade de CAG usada nos experimentos iniciais.

Ao finalizar o experimento, as suspensões foram filtradas com auxílio de bomba de vácuo (Figura 3.4b) e analisadas em espectrofotômetro UV/visível com comprimento de onda de 221 nm ou CLAE a 224 nm.



**Figura 3.4:** (a) Fotografia do Agitador de Wagner e (b) sistema de filtração a vácuo utilizados nos experimentos de adsorção.

Todos os experimentos com carvão ativado foram realizados em triplicata. As barras de erro que aparecem nos gráficos representam o desvio padrão entre as três repetições.

## 3.4 Análises realizadas

### 3.4.1 Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital da *Digimed* (modelo DM-22) contendo eletrodo de AgCl e medidor de temperatura. Para as análises envolvendo medidas de pH na faixa ácida o equipamento foi calibrado com soluções tampão de pH 7 e pH 4, e para faixa básica foram utilizadas soluções tampão de pH 7 e pH 10.

Para os ajustes de pH necessários das soluções usadas nos experimentos foram utilizadas soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

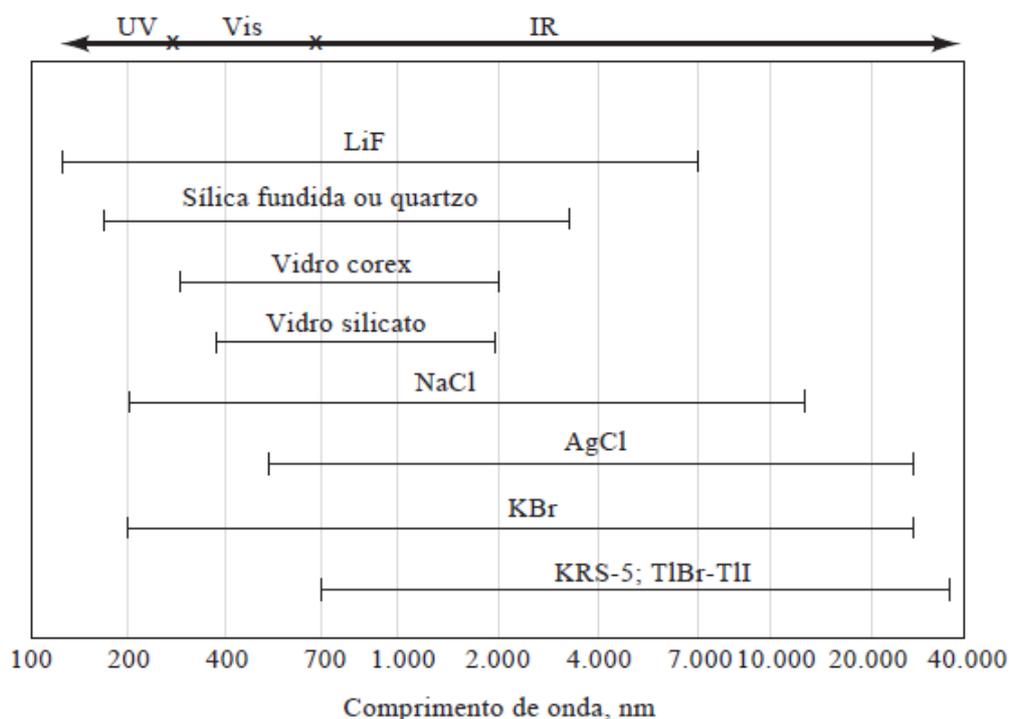
### 3.4.2 Medida de condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi determinada em condutímetro digital da marca *Digimed* modelo DM3 com eletrodo da mesma marca e modelo DMC-010M e medidor de temperatura. O equipamento foi calibrado antes das análises com padrão de 1412  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.3 Espectrofotometria UV/Visível

As análises de solução de BPA em concentrações na ordem de  $\text{mg.L}^{-1}$  foram realizadas em espectrofotômetro UV/visível, utilizando o Espectrofotômetro Cary Win-UV (modelo 1-E) modulado com o software Late-Breaking News. As leituras foram realizadas em comprimento de onda da região do UV, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm.

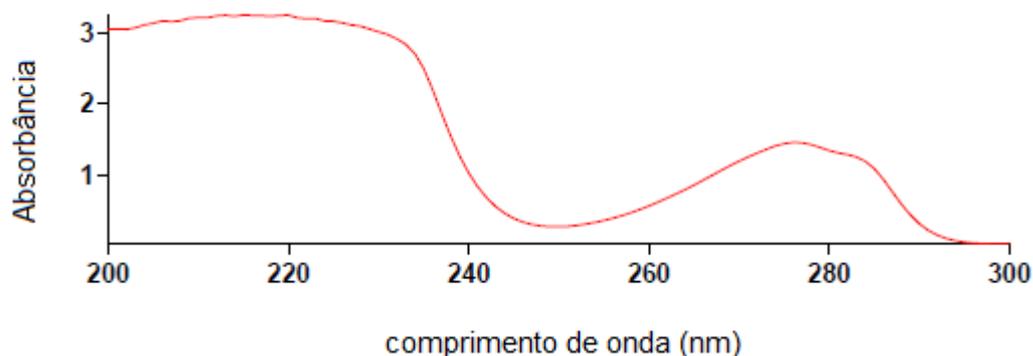
A Figura 3.5 mostra as faixas de comprimento de onda úteis para vários materiais ópticos que são empregados nas regiões do UV, visível e IV (infravermelho) do espectro. O vidro silicato comum é completamente adequado para o uso na região do visível e apresenta a grande vantagem de ser de baixo custo. Na região do UV, em comprimentos de onda mais curtos que 380 nm, o vidro começa a absorver e deve ser substituído por quartzo ou sílica fundida (SKOOG *et al.*, 2006).



**Figura 3.5:** Faixas de transmitância para vários materiais ópticos (adaptado de Skoog *et al.* (2006)).

Na Figura 3.6 está representada a curva de absorbância versus comprimento de onda para a solução de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de BPA, para comprimentos de onda variando

de 200 a 300 nm, objetivando verificar qual o mais adequado para a leitura de concentração de BPA.



**Figura 3.6:** Varredura da solução de BPA a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  no espectrofotômetro UV/Visível.

As leituras foram realizadas em comprimento de onda de 221 nm, que apresentou a maior absorção, de acordo com a Figura 3.6 e também utilizado por Tsai *et al.* (2006).

### **3.4.4 Cromatografia líquida de alta eficiência**

#### **3.4.4.1 Preparação das amostras**

Para análise das amostras por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), as amostras foram submetidas à filtração em membranas de celulose com tamanho de poro nominal de  $0,22 \mu\text{m}$ , da Millipore; o objetivo desta pré-filtração é a remoção de alguma impureza presente nas amostras que poderia danificar e/ou degradar a coluna cromatográfica. Antes da injeção, as amostras foram colocadas em banho de ultrassom por 2 minutos, para retirar bolhas de ar.

#### **3.4.4.2 BPA**

As análises de BPA, para os testes com membranas e para o teste de adsorção simulando a remoção da corrente de concentrado das membranas foram realizadas em equipamento de CLAE.

Em função da disponibilidade de equipamentos, foram utilizados dois cromatógrafos: CLAE-UV e CLAE-DAD. O primeiro foi usado somente para a realização da quantificação de PEG e para os testes de remoção de BPA, considerados como repetição (anexo A), para as membranas PL-1 e Sy-10. O CLAE-DAD foi utilizado para as demais análises envolvendo cromatografia.

O cromatógrafo denominado CLAE-UV é da marca *Perkin Elmer*, modelo Series 200, Estados Unidos. Consiste de desgaseificador, bomba quaternária e forno. O detector utilizado foi ultravioleta-visível, também da *PerkinElmer*, modelo Series 200. A coluna usada foi C18 (*PerkinElmer*, Brownlee Validated C-18, Estados Unidos) de 250 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e com partículas de 5 µm de diâmetro médio, acoplada a uma pré coluna de tamanho de partícula de 5 µm (*PerkinElmer*, Estados Unidos). A pressão máxima é de 3000 psi. O volume de injeção foi de 20 µL.

O cromatógrafo CLAE-DAD é da marca *Agilent Technologies*, modelo 1200 Infinity Series, Santa Clara, Estados Unidos. O detector é DAD 1260, *Agilent Technologies*, pressão máxima de 6 MPa, Alemanha. A coluna usada foi C18 (Eclipse Plus, Estados Unidos) de 4,6 x 250 mm, com partículas de 5 µm. A pressão máxima é de 400 bar. O volume de injeção foi de 1000 µL. Este modelo possui injeção automática das amostras, podendo-se variar a quantidade injetada e programar o número de repetições.

O comprimento de onda utilizado nas análises cromatográficas foi de 224 nm, sendo a vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> e a temperatura de 30°C. A fase móvel consistiu de uma proporção de 40:60 de água:acetonitrila. Operou-se no modo isocrático.

#### **3.4.4.3 PEG**

As análises de PEG foram realizadas em equipamento de CLAE, marca *Perkin Elmer*, modelo Series 200, Estados Unidos, mesmo citado para análises de BPA. A coluna usada foi PolySep GFC 3000 da Phenomenex, com 300 mm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro. A pré coluna foi PolySep GFC P 3000 com 35 mm de comprimento e 7,80 mm de diâmetro. O detector usado foi de índice de refração série 200 marca *PerkinElmer*. O volume de injeção foi de 20 µL, sendo a vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> e a temperatura de 60°C (pressão máxima utilizada foi de 700 psi). A fase móvel foi água milli-Q (Direct-Q UV da Millipore), e operou-se no modo isocrático.

#### **3.4.5 Validação de métodos analíticos**

Os métodos analíticos usados para a detecção e quantificação de BPA foram validados para permitir a confiabilidade dos resultados.

Os métodos analíticos de Espectrofotometria UV/Visível e Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram validados de acordo com os seguintes parâmetros:

- coeficiente de determinação;
- limite de detecção;
- limite de quantificação.

Além dos parâmetros citados acima, foram atendidas às exigências de número de pontos da curva de calibração e representatividade das concentrações ao longo de toda a curva.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados primeiramente os resultados dos parâmetros das metodologias analíticas utilizadas. Na sequência, os experimentos de caracterização das membranas usadas nos testes de remoção de BPA são mostrados e por fim, são apresentados os resultados dos testes realizados para remoção de BPA por PSM e por adsorção em carvão ativado granular.

#### 4.1 Parâmetros analíticos

Os parâmetros analíticos dizem respeito à validação dos métodos usados para a detecção de BPA ao longo dos experimentos realizados: espectrofotometria UV/visível e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

##### *4.1.1 Espectrofotometria UV/Visível*

Nas análises onde o BPA foi detectado por espectrofotometria UV/Visível, a absorbância lida no equipamento foi aplicada na equação da reta obtida da curva de calibração com concentrações de 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 7,0 e 10,0 mg.L<sup>-1</sup>. Totalizaram assim, seis pontos, tendo uma boa representatividade ao longo da curva e com um adequado número de pontos, igual ao que preconiza a ANVISA (2003) e superior ao mínimo de cinco pontos recomendado pelo INMETRO (2003). A equação da curva e os demais parâmetros da validação do método estão mostrados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Parâmetros da calibração do método de espectrofotometria UV/Visível.

Equação	R <sup>2</sup>	LD (mg.L <sup>-1</sup> )	LQ (mg.L <sup>-1</sup> )
$y = 0,059x - 0,013$	0,999	0,21	0,72

A equação da reta apresentou um coeficiente de determinação adequado, superior ao recomendado por ANVISA (2003), que é de 0,99. Os limites de detecção e quantificação também se mostraram adequados às concentrações usadas nos experimentos. Pontos com concentrações superiores aos da curva foram submetidos à diluição, para permanecerem na faixa linear de trabalho.

#### 4.1.2 Cromatografia líquida - CLAE-DAD

Os parâmetros de validação do método para as análises que envolveram CLAE-DAD são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Parâmetros da calibração do método de CLAE-DAD.

Equação	R <sup>2</sup>	LD (µg.L <sup>-1</sup> )	LQ (µg.L <sup>-1</sup> )
$y = 0,3607x + 1,3188$	0,999	5,1	17,1

Neste caso, foram usadas como pontos da curva de calibração as concentrações de 5, 10, 50, 100, 300 e 500 µg.L<sup>-1</sup>. O coeficiente de determinação, bem como os limites de detecção e quantificação foram adequados ao objetivo do trabalho.

## 4.2 Caracterização das membranas

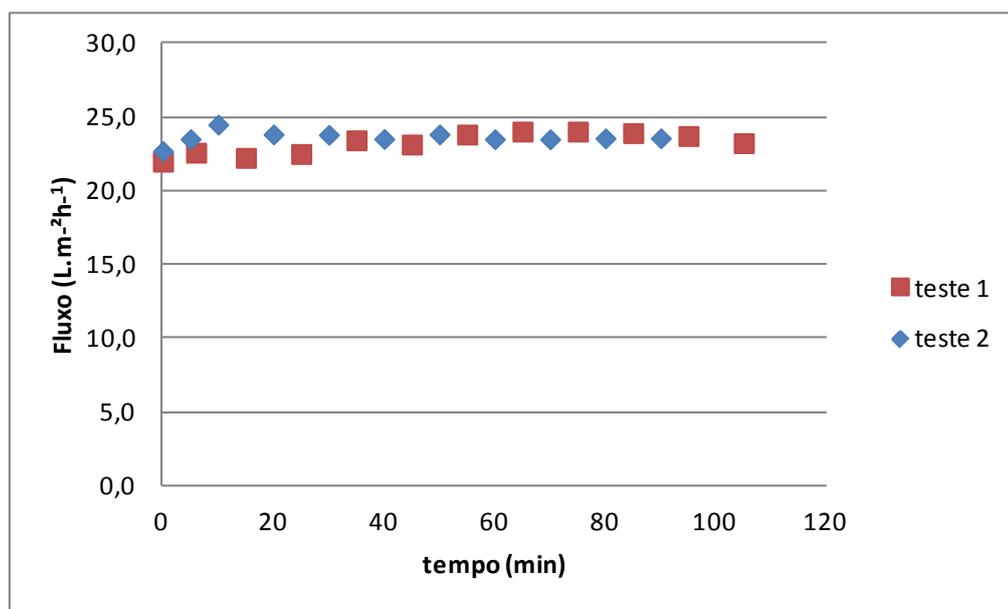
Os resultados da compactação das membranas, bem como de permeância hidráulica e as medidas de retenção são descritas a seguir.

### 4.2.1 Compactação

Para verificar a necessidade de compactação antes dos experimentos de remoção de BPA foram realizadas medidas de fluxo permeado para água pura em pressões transmembrana superiores às pressões de operação. Este procedimento é

necessário para que a avaliação das interações da solução de alimentação com a membrana possa ser realizada corretamente.

A Figura 4.1 apresenta o fluxo de permeado durante a compactação da membrana PL-1. Foram realizados dois experimentos de compactação, com pedaços de membranas distintos, denominados teste 1 e teste 2.



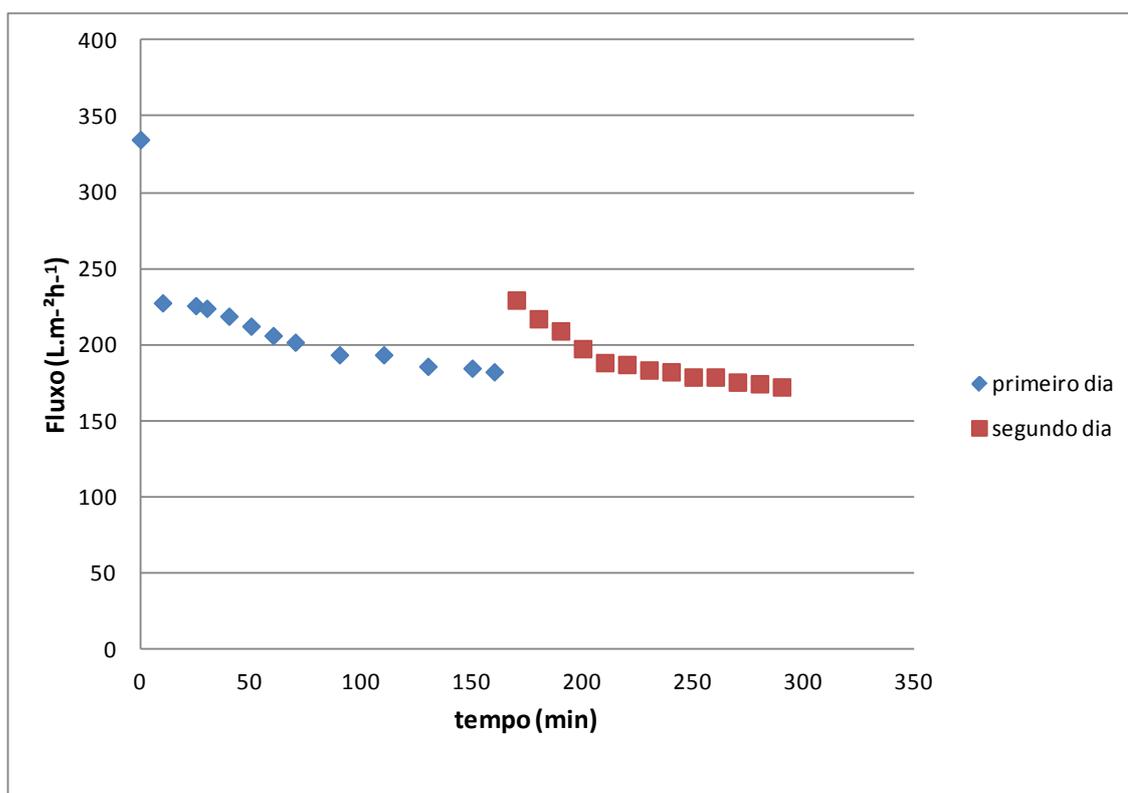
**Figura 4.1:** Fluxo permeado em função do tempo para os experimentos de compactação da membrana PL-1. Pressão de 6 bar.

A membrana PL-1 foi compactada por 105 minutos no teste 1 e por 90 minutos no teste 2 nas seguintes condições de operação: pressão de 6 bar e na temperatura de  $27 \pm 2$  °C. A média de fluxo foi de  $23,2 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$  com desvio padrão de 0,7 no teste 1 e de  $23,6 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$  com desvio padrão de 0,4 no teste 2. Este resultado indica que a membrana PL-1 apresenta uma estrutura que já se encontra adensada, isto é, se for assimétrica existe um aumento gradual da porosidade e livre de macrovazios.

Levando em consideração o erro experimental das medições e a variação de temperatura, observa-se que não houve variação significativa do fluxo, sendo que a membrana PL-1 não necessita de compactação para as condições experimentais utilizadas neste trabalho.

A Figura 4.2 apresenta os resultados para a compactação da membrana Sy-10, que foi realizada em dois dias consecutivos. A compactação ocorreu com

pressão de saída do sistema de 6 bar. O período em que o sistema ficou em repouso entre as compactações sucessivas foi de 13 horas e 30 minutos.



**Figura 4.2:** Fluxo permeado em função do tempo para os experimentos de compactação da membrana Sy-10. Pressão de saída de 6 bar.

A membrana Sy-10 apresenta-se inicialmente descompactada, uma vez que o fluxo permeado é maior no início, sendo gradualmente reduzido, em experimento com água destilada e pressão constante.

Avaliando o resultado das compactações sucessivas, percebe-se que a membrana Sy-10 sofre descompactação quando em repouso, portanto, imediatamente antes do uso, é necessário realizar a compactação até atingir um fluxo constante, a fim de evitar erros na interpretação dos resultados.

Os resultados diferentes para os dois tipos de membranas, comparando a PL-1 com Sy-10, devem-se à morfologia da microestrutura diferenciada, sendo que a PL-1 apresenta os poros mais fechados em virtude da menor MMC, o que possibilita um arranjo onde o fluxo não é muito influenciado pela pressão aplicada.

A membrana foi considerada compactada quando as medidas de fluxo permeado tornaram-se constantes com o tempo.

### 4.2.2 Permeância hidráulica

A permeância hidráulica foi calculada pela obtenção do coeficiente angular da reta plotando o fluxo permeado de água destilada em função da pressão do sistema.

A Tabela 4.3 mostra os resultados da permeância hidráulica para a membrana PL-1, para as três repetições (indicadas por teste 1, teste 2 e teste 3). A permeância média é de  $3,87 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , com um desvio padrão de 0,14.

**Tabela 4.3:** Permeância hidráulica para a membrana PL-1.

	<b>Permeância hidráulica</b> <b>(<math>\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Teste 1	3,92	0,993
Teste 2	3,71	0,983
Teste 3	3,99	0,997
Média	3,87	
Desvio padrão	0,14	

A permeância para a membrana Sy-10, apresentada na Tabela 4.4, apresentou um desvio padrão maior quando comparado aos outros resultados de permeância de membranas expostos neste trabalho. A permeância média encontrada foi de  $24,97 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ .

**Tabela 4.4:** Permeância hidráulica para a membrana Sy-10.

	<b>Permeância hidráulica</b> <b>(<math>\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Teste 1	32,49	0,989
Teste 2	24,97	0,981
Teste 3	17,82	0,989
Média	24,97	
Desvio padrão	7,34	

A permeância para a membrana de OI pode ser observada na Tabela 4.5, onde são apresentados valores para dois experimentos, para diferentes pedaços de membranas. A permeância média ficou em  $5,98 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , com desvio padrão de 0,51.

**Tabela 4.5:** Permeância hidráulica da membrana de OI.

	<b>Permeância hidráulica (L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Teste 1	5,62	0,995
Teste 2	6,34	0,991
Média	5,98	
Desvio padrão	0,51	

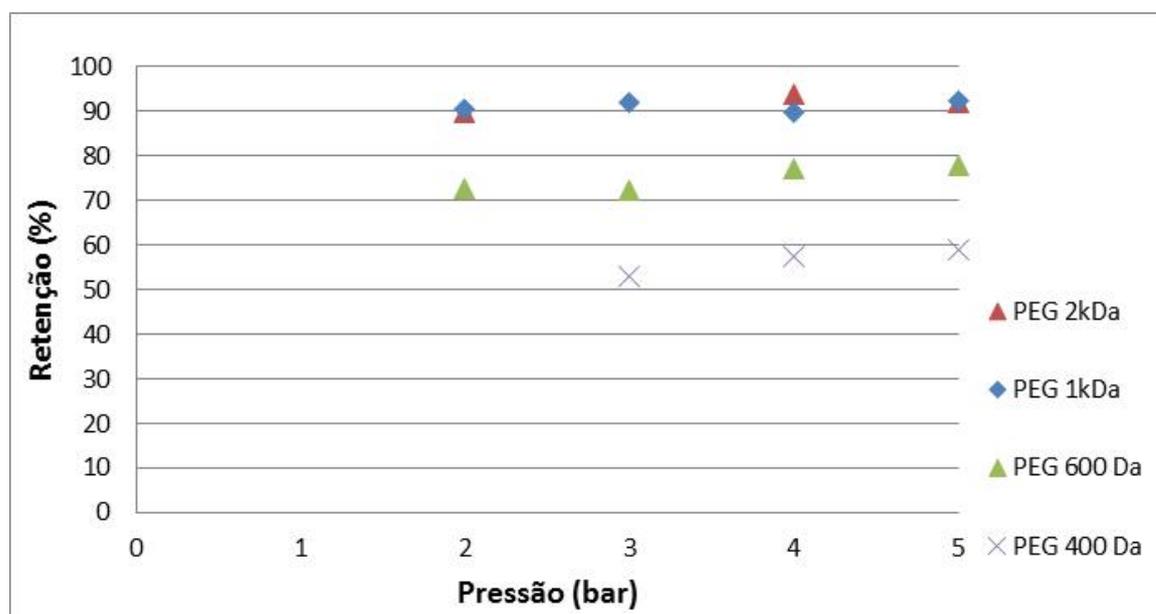
As permeâncias hidráulicas obtidas para os diferentes pedaços de membranas testados, tanto para PL-1 quanto OI, apresentaram valores muito próximos, indicados pelo desvio padrão de cada tipo de membrana, 0,14 e 0,51, respectivamente. Esses resultados demonstram a regularidade em relação às propriedades estruturais das membranas. O maior desvio padrão encontrado para a permeância da membrana Sy-10 mostra que esta apresenta não uniformidade nos diferentes pedaços de membranas testados. Isso está relacionado aos pedaços de membrana com área reduzida que foram usados nos experimentos.

O fato de algumas membranas terem a característica de não uniformidade, como pode ser o caso da Sy-10, é minimizada em grande escala, uma vez que com áreas de membranas maiores que são usadas nos módulos comerciais, essas diferenças são compensadas e obtêm-se características mais uniformes.

Comparando os resultados de permeância hidráulica percebe-se que a membrana Sy-10, de maior MMC, apresentou a maior permeância dentre as membranas testadas. Entretanto, a membrana de OI apresentou permeância maior que a membrana de ultrafiltração PL-1. A permeância pode ser descrita como uma medida direta da resistência da membrana, portanto representando a maior ou menor facilidade à passagem de um dado solvente através da membrana.

### **4.2.3 Medidas de retenção**

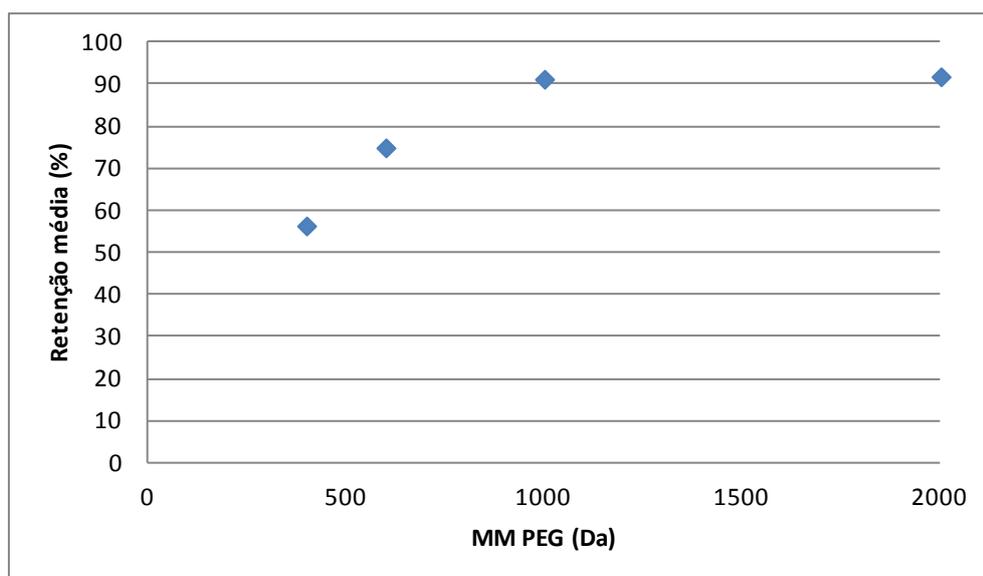
A Figura 4.3 apresenta a retenção da membrana PL-1 em função da pressão de saída, sendo usadas soluções de PEG de diferentes massas molares (MM).



**Figura 4.3:** Retenção observada ( $R_{obs}$ ) de polietilenoglicol de diferentes massas molares em função da pressão para a membrana PL-1.

Através da análise dos dados apresentados na Figura 4.3 observa-se que a massa molar de corte (MMC) está de acordo com a especificação do fabricante, que informou MMC de 1 kDa. Chega-se a tal conclusão, pois se obteve retenção maior que 90% a partir de MM de PEG de 1 kDa. Na Figura 4.4 também pode ser visualizada a MMC, sendo que nesta foi realizada uma média de retenção observada para as diferentes pressões testadas.

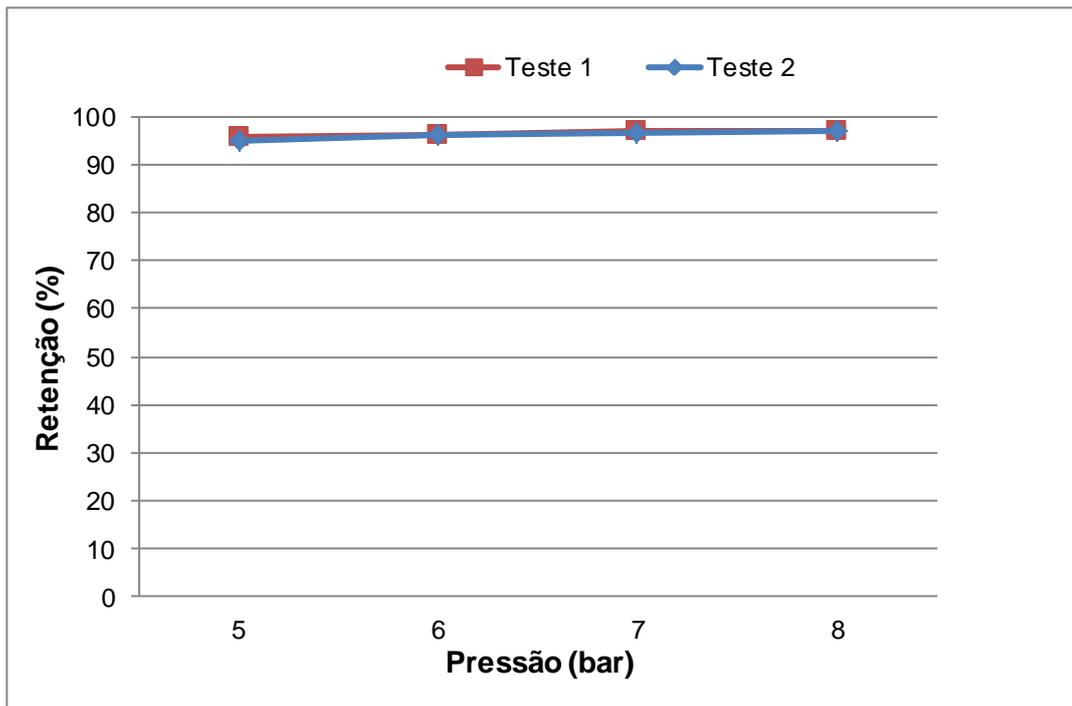
Para as MM menores de 400 Da observa-se uma retenção entre 50 a 60% e para 600 Da, a retenção observada de 70 a 80%. Mesmo estando abaixo da MMC especificada para a membrana, esta ainda apresenta retenções com valores razoáveis. O BPA apresenta massa molar de  $228,89 \text{ g.mol}^{-1}$ , portanto acredita-se que a exclusão por tamanho de BPA não poderia ocorrer para esta membrana em valores adequados para o objetivo proposto.



**Figura 4.4:** Retenção média de PEG para a membrana PL-1 em função da massa molar.

Para a membrana Sy-10 optou-se por não realizar a caracterização através da retenção observada, uma vez que a MMC de 10 kDa, especificada pelo fabricante, é muito maior que a massa molar do BPA, de aproximadamente  $229 \text{ g.mol}^{-1}$ , portanto o mecanismo de remoção do DE por exclusão de tamanho não pode ser considerado.

A Figura 4.5 a seguir mostra a retenção da membrana de OI para uma solução de 2 ppm de NaCl em função da pressão, para dois pedaços distintos de membranas, denominados teste 1 e teste 2.



**Figura 4.5:** Retenção salina ( $R_{sal}$ ) da membrana de OI em função da pressão.

A retenção média dos dois testes ficou em 96,4% para a membrana de OI. O fabricante especifica a membrana nova como tendo 99,9% de retenção para solução de NaCl. O resultado demonstra que, em virtude de não ser uma membrana nova, a membrana apresentou um decréscimo em sua retenção.

De forma geral, pelos resultados de caracterização apresentados, a membrana Sy-10 foi a única que apresentou necessidade de compactação antes dos experimentos. Além disso, apresentou resultados com variações maiores na permeância, o que indica desconformidade na morfologia, que pode influenciar os resultados de remoção. A membrana de OI, por prover de reuso, apresenta retenção salina menor que a prevista pelo fabricante.

### 4.3 Resultados com membranas

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para a remoção de BPA com as diferentes membranas usadas, além das condições de operação.

### **4.3.1 Coleta e conservação de amostras**

As amostras de soluções de BPA que constituem a alimentação e o permeado foram coletadas na corrente de concentrado e de permeado, respectivamente.

As amostras foram coletadas sempre em alíquotas de 25 mL. O volume constante de coleta é importante, visto que, como observado em Bing-Zhi *et al.* (2010), Su-Hua *et al.* (2010), Yüksel *et al.* (2013) a remoção pode variar com o volume filtrado ou tempo de filtração, dependendo do tipo de membrana usada, o que impede que os resultados tenham a interferência desta variável.

As amostras foram armazenadas a 4°C, em geladeira. Raimundo (2007) testou a estabilidade de amostras de água superficial contendo BPA analisadas imediatamente e após um mês, neste caso preservadas com refrigeração a 4°C. Não se observou diferença na linha de base e na concentração dos analitos, dentre eles o BPA, usando CLAE-DAD para a quantificação.

### **4.3.2 Comparação entre as diferentes membranas**

As remoções de BPA nas membranas PL-1, Sy-10 e OI foram comparadas quanto à remoção de BPA em pH 7. A Figura 4.6 apresenta a remoção de BPA em função do volume de permeado para as membranas em pH 7,0, pressão de operação de 5 bar para as membranas PL-1 e Sy-10 e 7 bar para a membrana de OI. A temperatura foi mantida em 27±2°C.

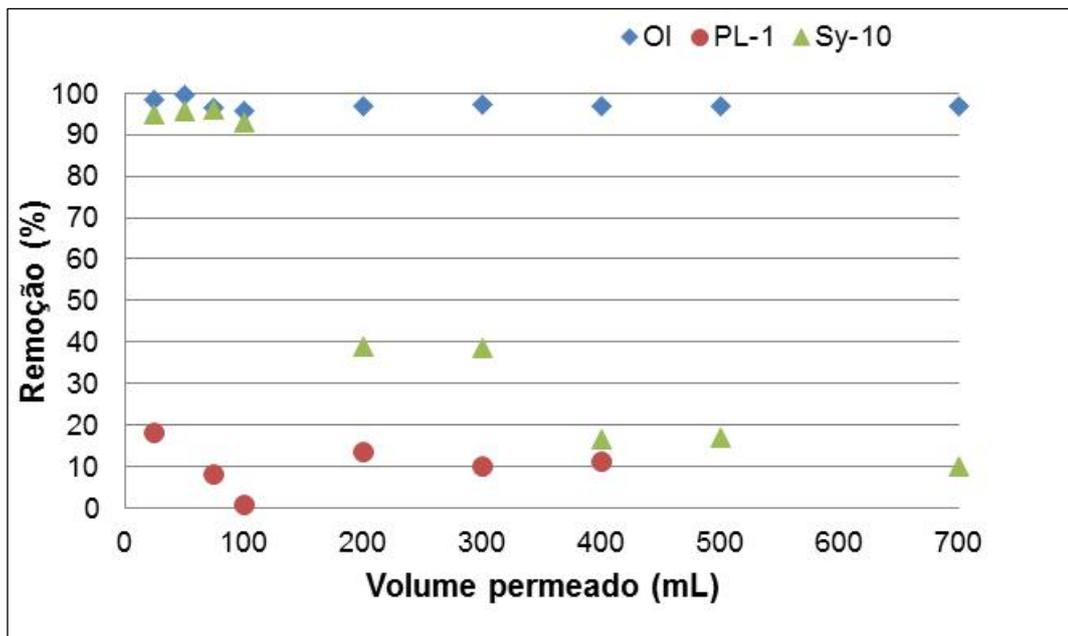
Observa-se que a membrana Sy-10 apresentou eficiência inicial de 90% de remoção, que se manteve até o volume de permeado de 100 mL. Logo após a remoção diminuiu gradualmente até atingir uma remoção de aproximadamente 10%, quando o volume de permeado atingiu 700 mL. A membrana PL-1 apresentou remoção inicial de cerca de 20% e tornou-se nula quando atingiu 50 mL de volume permeado.

Segundo Bolong (2009) os mecanismos dominantes na remoção de desreguladores endócrinos são adsorção, exclusão por tamanho e repulsão de cargas. No pH testado (pH=7), como o BPA está neutro (vide Figura 2.5), espera-se que o mecanismo de remoção predominante seja adsorção, devido à alta hidrofobicidade, indicado pelo alto valor do coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{OW}$ ). A exclusão de tamanho provavelmente não está envolvida no

processo, devido à molécula ser muito menor que a MMC das membranas. Torna-se importante ressaltar que a membrana Sy-10 apresenta maior MMC e índices superiores de remoção. A maior remoção pode estar relacionada com o tipo de material da membrana e também com a maior área disponível para adsorção.

As remoções para as membranas de ultrafiltração, como pode ser observado na Figura 4.6, tem um decréscimo com o aumento do volume filtrado. A diminuição na retenção de BPA observada deve ser devido à saturação dos sítios ativos para a adsorção. Bing-Zhi *et al.* (2010) observaram o mesmo fenômeno, em experimento de membrana de microfiltração de PVDF. Também atribuíram à adsorção do BPA nos poros da membrana, que causa diminuição da retenção conforme os poros são adsorvidos.

Segundo Su-Hua *et al.* (2010) as membranas de celulose regenerada são hidrofílicas e as de polietersulfona hidrofóbicas. O BPA tem caráter hidrofóbico, por isso não tem tendência de adsorção na membrana de celulose regenerada. Os autores testaram as membranas de celulose regenerada com MMC de 1 kDa e obtiveram remoções semelhantes às obtidas neste trabalho com a membrana de celulose regenerada PL-1 de MMC de 1kDa. Os autores também realizaram experimentos com membrana de polietersulfona com MMC de 20 kDa; a remoção inicial para esta membrana foi similar ao obtido neste trabalho, com membrana de polietersulfona de MMC igual a 10 kDa, porém com decréscimo mais rápido.



**Figura 4.6:** Remoção de BPA para as membranas PL-1, Sy-10 e OI (pH: 7,0 e concentração inicial:  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Observa-se que a membrana PL-1 apresenta oscilações nas remoções com o aumento do volume filtrado. Isso pode estar relacionado à dessorção de BPA da membrana para a corrente de permeado, quando a concentração da corrente de alimentação é menor que a concentração de equilíbrio (ZHANG *et al.*, 2006).

As remoções de BPA não decresceram com o aumento do volume filtrado para a membrana de OI, sugerindo que não há ocorrência de adsorção do composto na superfície da membrana, neste caso.

Yüksel *et al.* (2013), em estudo de remoção de BPA por membrana de OI de acetato de celulose, observaram o decaimento da remoção de BPA em função do tempo de filtração, sendo que a remoção iniciou com 40% e foi gradualmente decrescendo até atingir valores constantes da ordem de 10%. No mesmo estudo, membranas de OI de poliamida também foram testadas, sendo que os resultados de remoção mantiveram-se constantes com o tempo de filtração. Os autores concluíram que as diferenças são devidas à ocorrência de adsorção na superfície da membrana de acetato de celulose, que não ocorre quando o material é poliamida.

A membrana de OI, mesmo sendo proveniente de reuso apresentou remoções da ordem de 95%, que se mantiveram ao longo da filtração, onde o principal mecanismo de remoção deve ser exclusão por afinidade.

Yüksel *et al.* (2013) também testaram membranas de OI de poliamida, com concentração inicial de BPA na solução de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e pressão de operação de 10 bar, sendo que obtiveram remoções iguais ou superiores a 98%, com membranas novas. Para membranas de acetato de celulose, de OI, as remoções que os autores encontraram foram significativamente menores (10 a 40%), indicando a importância do material que constitui a membrana.

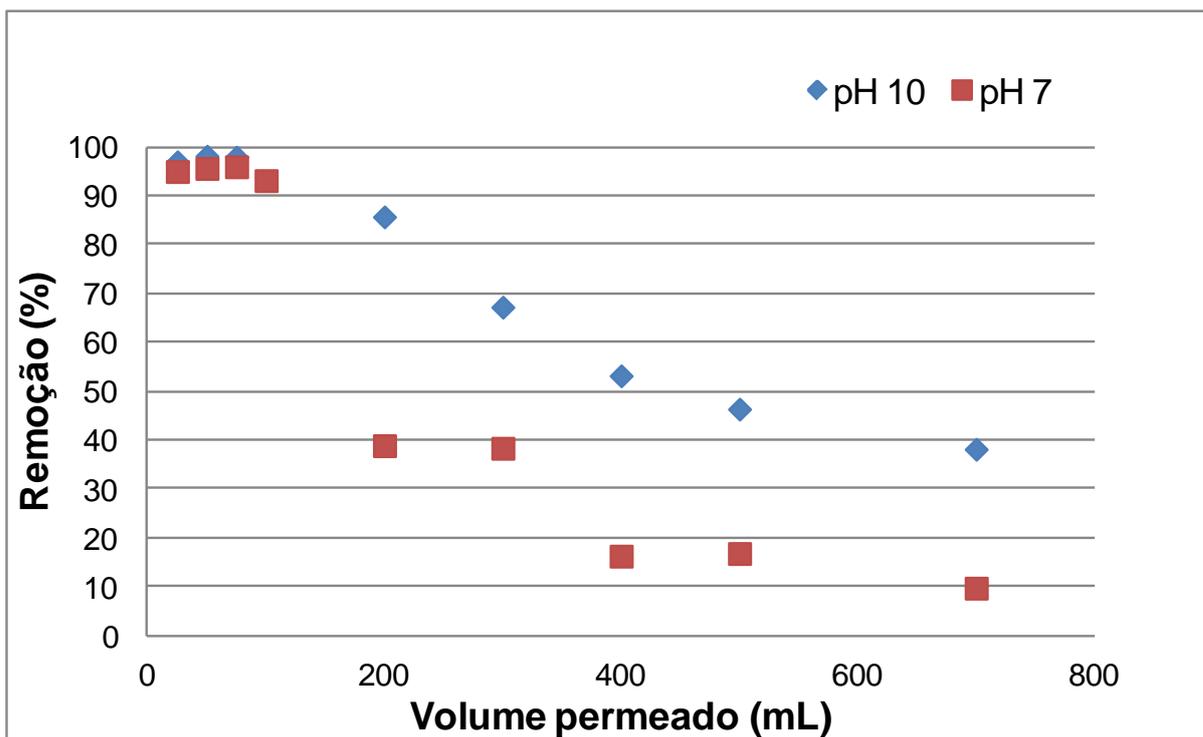
Kimura *et al.* (2004) retratam que testando membranas de OI de poliamida, com concentração inicial de  $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  e pressão de operação de 5 bar, alcançaram remoção de 83% de BPA. A concentração inicial e a pressão de operação diferem em Kimura *et al.* (2004), Yüksel *et al.* (2013) e neste trabalho. Isso sugere também a influência destes fatores na remoção de DEs. Quanto maior a concentração inicial, parece haver um aumento da remoção.

Considerando os experimentos realizados com membranas, conclui-se que dois fatores são importantes de serem considerados quando os PSM são usados para a remoção do BPA: o tipo da membrana e o tamanho da molécula. O material da membrana influencia as interações que podem ocorrer entre o composto e o material da membrana, afetando a remoção. O segundo fator é importante quando se observa a exclusão por tamanho, pois membranas que apresentem tamanhos de poros menores que a molécula de BPA tem uma tendência de maior remoção, embora esse não seja o fator limitante. Diante disso, processo intermediário entre a OI e UF poderia ser utilizado, como é o caso da NF.

### **4.3.3 Variação do pH**

Para a escolha de qual membrana seria testada a variação do pH na corrente de alimentação, foi observada a remoção de BPA em pH 7. A membrana de OI apresentou remoção satisfatória e constante, portanto essa condição de operação pode ser aplicada em larga escala. A membrana PL-1 mostrou não apresentar remoções satisfatórias. Portanto, optou-se por avaliar a membrana Sy-10, que apresentou remoção inicial de cerca de 90%, mas que diminuiu gradativamente.

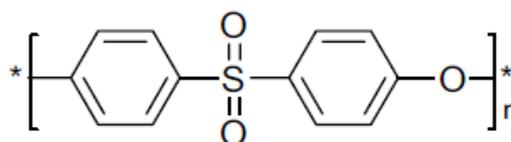
Para a membrana Sy-10 foi avaliado como a variação de pH influencia na remoção de BPA nos valores de pH 7 e 10. A Figura 4.7 apresenta as remoções para pH 7 e 10 em função do volume de permeado para a membrana Sy-10.



**Figura 4.7:** Remoção de BPA para membranas Sy-10 com variação de pH (Concentração inicial:  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Na Figura 4.7 pode ser observado que inicialmente as remoções nos pHs testados não variam, sendo que após algum tempo se observam diferenças, mas ambos mantêm a tendência de decaimento da remoção. Na Figura A2 do Apêndice, que apresenta a repetição para o experimento em que foram testados pHs distintos, o comportamento inicial da solução com pH igual a 7, mantém a remoção um pouco maior se comparada à solução de pH 10, embora nos primeiros 25 mL coletados apresenta a mesma remoção.

A representação da cadeia polimérica de polietersulfona, que compõe a membrana Sy-10, é mostrada na Figura 4.8. O material que compõe a superfície da membrana pode influenciar no mecanismo de remoção, principalmente quando ocorre variação no pH da solução.



**Figura 4.8:** Representação da cadeia polimérica de polietersulfona.

Bolong *et al.* (2010) obtiveram resultados semelhantes ao comparar a remoção de BPA variando o pH de 5 para 8 em solução de esgoto doméstico, em membrana de polietersulfona de nanofiltração. Os autores observaram que para a membrana de polietersulfona a variação de pH foi insignificante na remoção, uma vez que a membrana não teve a superfície alterada quanto a sua carga elétrica. Porém, quando aumentado o pH da solução para a mesma membrana de polietersulfona submetida à modificação com moléculas carregadas negativamente, houve aumento da remoção devido a repulsão elétrica, indicando que a membrana de polietersulfona sem modificação não tem sua superfície alterada quanto à carga elétrica pelo pH da solução.

Ao contrário, de acordo com Su-Hua *et al.* (2010), em pH igual a 10, observaram uma redução da remoção de BPA de cerca de 24% para uma membrana de polissulfona de 20 kDa. Uma vez ultrapassada a constante de dissociação ácida,  $pK_a$ , do BPA, que está entre 9,6 e 10,2 (ZHANG *et al.*, 2006), a molécula se dissocia. Por isso, o que ocorre em pH maiores que 10 é que a molécula perde um próton restando uma carga negativa, assumindo a seguinte configuração: HO-C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sup>-</sup>. Quando o pH é 10 o  $\log K_{OW}$  diminui de 3,43 para 3,03 (Tabela 2.3) tornando o composto menos hidrofóbico e espera-se que a remoção de BPA seja menor. Além disso, a superfície da membrana também pode ficar negativa em pHs altos em decorrência da presença de grupos sulfônicos, e assim o ânion de BPA não adsorve na membrana pelo efeito de repulsão eletrostática. Bing-Zhi *et al.* (2010) também verificaram a diminuição da remoção de BPA em membrana de microfiltração de fibra oca de fluoreto de poli(vinilideno)(PVDF) quando o pH foi aumentado para 10.

É possível concluir que o efeito que o pH exerce sobre a remoção de BPA por membranas depende do mecanismo envolvido e também do material da membrana. Este último influencia no caso da membrana adquirir superfície negativa ou não, dependendo do tipo do material que compõe a membrana. Além disso, se a membrana ficar com superfície negativa, o mecanismo de remoção torna-se importante, ocorrendo remoção maior ou menor com o aumento do pH. Como foi exposto, para a membrana de NF em que o mecanismo foi basicamente bloqueio estérico e interações hidrofóbicas, o aumento do pH pode aumentar a remoção de BPA (BOLONG *et al.*, 2010). Entretanto, para membranas com tamanho de poros

maiores, como é o caso da UF e MF, poderá diminuir a remoção, uma vez que o mecanismo envolvido é a adsorção do BPA na membrana, que passará a não ocorrer nestas condições (BING-ZHI *et al.*, 2010; SU-HUA *et al.*, 2010).

As variações para as repetições podem estar relacionadas a terem sido utilizados pedaços pequenos da membrana, que podem ter variabilidade nas características como tamanho de poro, distribuição do tamanho de poros, porosidade, entre outros.

## 4.4 Resultados de adsorção com CAG

Nesta etapa foi avaliada a remoção do BPA através da adsorção com carvão ativado. Inicialmente foram realizados experimentos para diferentes valores de pH (2, 4, 7, 8 e 10), com tempo de contato de 60 minutos. A solução inicial usada nos experimentos apresentou concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de BPA, sendo colocadas alíquotas de 100 mL desta solução, com 0,5 g de CAG, em cada frasco.

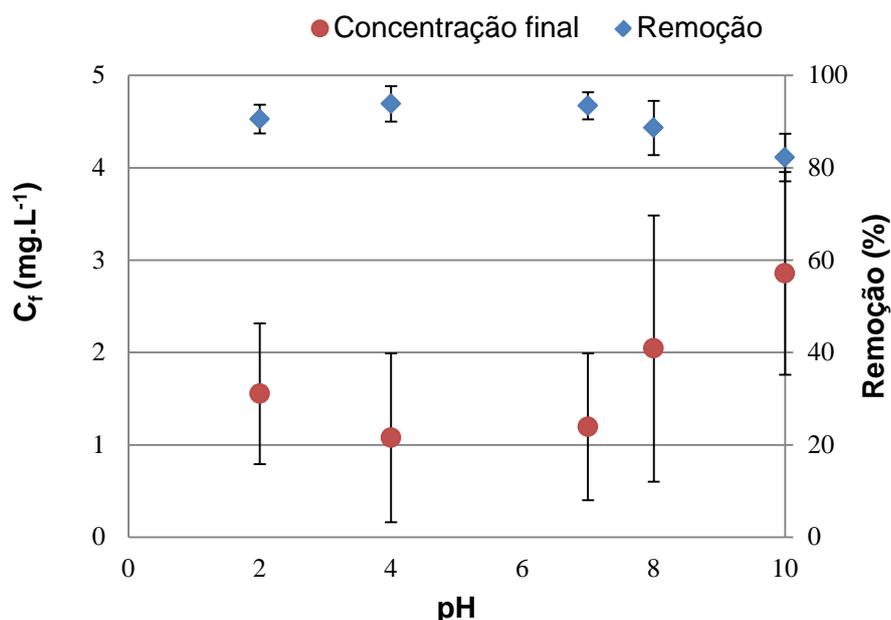
O Apêndice B contém a análise estatística para os experimentos com carvão ativado, foi utilizada ANOVA de fator simples com fator de significância de 0,05. Para os experimentos que apresentaram diferenças entre as médias foi realizado teste de Tukey, com o mesmo fator de significância.

### 4.4.1 Variação do pH

A Figura 4.9 apresenta a influência da variação do pH na remoção e na concentração final de BPA utilizando carvão ativado granular. Pelos resultados obtidos pela ANOVA (Apêndice B1) é possível concluir que existe diferença entre as médias, indicando assim que a variável pH da solução de BPA influencia na adsorção do composto em CAG. Entretanto, como a diferença é pequena, o teste de Tukey não mostra haver médias diferentes.

Índices inferiores de remoção foram observados para o pH 10, sendo de cerca de 82%. Os resultados reportados por Liu *et al.* (2009a) também indicam a diminuição da adsorção do BPA com o aumento do pH, sendo que foram testados pHs variando de 5 a 11 e o menor valor de remoção foi encontrado no pH 11.

A remoção em pH 2 foi de aproximadamente 91%, diminuindo para 82% em pH 10, conforme citado. Para o CAG comercial testado, sem modificações na superfície, extrapolando os valores de quantidades adsorvidas, Liu *et al.* (2009a) encontraram remoções de cerca de 65% e 57% para os pHs 5 e 11, respectivamente.



**Figura 4.9:** Remoção e concentração final de BPA nos experimentos de adsorção com carvão ativado em função do pH (Concentração inicial: 20 mg.L<sup>-1</sup>, tempo de contato: 60 min, massa de carvão: 0,5 g).

Féris *et al.* (2005) estudaram a carga do carvão ativado comercial através de medidas do potencial zeta. Os resultados revelaram que, em diferentes valores de pH, a superfície do carvão ativado comercial, sem modificações em sua superfície, apresenta superfície carregada negativamente no amplo espectro de pH estudado. Esta informação é relevante para comparar os efeitos de repulsão eletrostática que pode ocorrer na superfície do carvão ativado com a molécula de BPA.

A matéria-prima que origina o carvão influencia na adsorção de desreguladores endócrinos, como o BPA. Choi *et al.* (2005) concluíram que a adsorção de BPA por CAG é principalmente influenciada pelo volume de poros do carvão ativado, mas a carga superficial do carvão também é importante devido às interações elétricas.

A partir do pH 8, tem início a deprotonação do BPA, atingindo valores mais significativos com o pH 10 (Figura 2.6). Assim, o efeito de repulsão eletrostática começa a tornar-se relevante, o que explica a menor remoção obtida para o pH igual a 10 testado no experimento. O tipo de espécies de BPA em solução dependem do pH.

Yonn *et al.* (2003) em estudo de remoção de DEs, encontraram que as remoções seguem a seguinte ordem: 17 $\beta$ -estradiol > 17 $\alpha$ -etinilestradiol > BPA,

correspondendo com a ordem também decrescente dos valores de  $\log K_{ow}$  para esses componentes. Isso indica a relação da hidrofobicidade dos compostos com a remoção através de CAG.

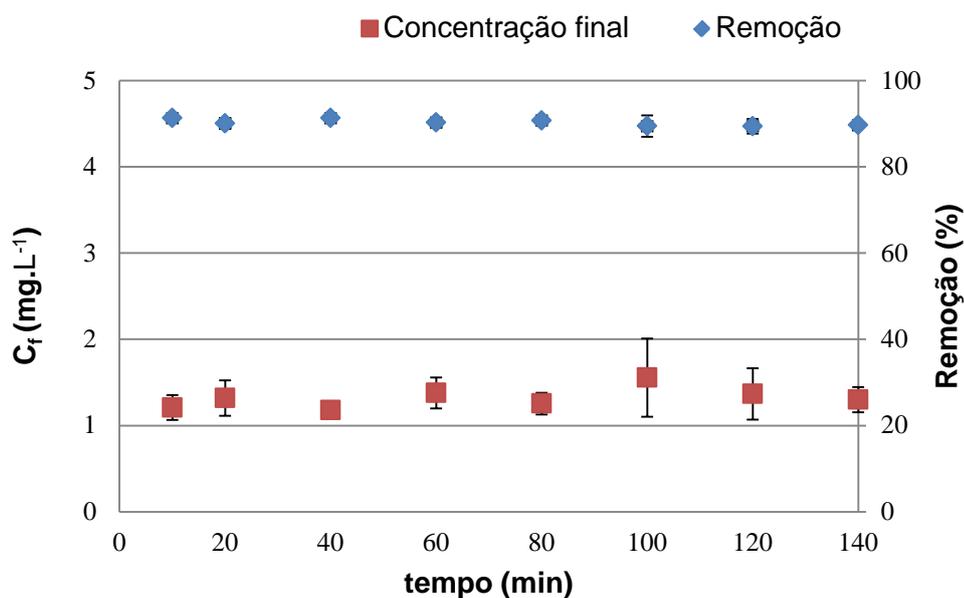
Sui *et al.* (2011) também relatam um decréscimo da remoção de BPA em carvão denominado mesoporoso, fabricado a partir de sílica. No pH de 3 a 9 a remoção permaneceu praticamente constante, sendo que decresceu drasticamente variando o pH de 9 a 13. Quando a solução atingiu o pH 13, houve um decréscimo de adsorção de 68% quando comparado ao pH igual a 9. Resultados similares foram obtidos por Tsai *et al.* (2006).

Os resultados mostram que remoções de 93% foram encontradas para pH 7. Sendo assim, optou-se por escolher o pH 7 para realizar os demais experimentos. Ainda, este resultando indicando remoção satisfatória de BPA em pH 7 facilita a aplicação desta técnica de remoção, devido ao fato de que valores de pH muito ácidos ou básicos seriam mais difíceis de operacionalizar nas unidades de tratamento de água em larga escala. É necessário considerar que processos como coagulação e floculação, acontecem em um pH ótimo onde prima-se pela economia na dosagem de produtos químicos.

#### **4.4.2 Variação do tempo de contato**

Na Figura 4.10 estão representadas a remoção e a concentração final de BPA de acordo com o tempo de contato em pH 7,0, em tempo de contato de até 120 minutos.

A remoção média para o intervalo testado foi de 93,6%, com um desvio padrão de 0,6. Pela ANOVA (Apêndice B2), não há diferença significativa entre as médias para um intervalo de confiança de 0,05. Isso indica que o equilíbrio de adsorção é atingido, provavelmente, nos 10 minutos iniciais do processo, mostrando que não ocorre adsorção adicional com o passar do tempo.



**Figura 4.10:** Remoção e concentração final de BPA no processo de sorção com carvão ativado em função do tempo de contato (Concentração inicial: 20 mg.L<sup>-1</sup>, pH: 7,0, massa de carvão: 0,5 g).

Yonn *et al.* (2003) concluíram que aumentando o tempo de contato e a concentração de DEs estudados, incluindo o BPA, aumenta-se a quantidade desses compostos removidos por adsorção.

O resultado obtido de não haver variação na remoção de BPA com o tempo de contato dos experimentos, o que implica que a remoção máxima é atingida antes de 10 minutos de contato, provavelmente é resultado do excesso de CAG utilizado. Outros autores, que tinham por objetivo a construção de isothermas de equilíbrio, usaram concentrações menores de BPA, como é o caso de Yonn *et al.* (2003) que testaram dosagem de 5 e 15 mg.L<sup>-1</sup> de CAG e Liu *et al.* (2009a) que usaram dosagens de CAG de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

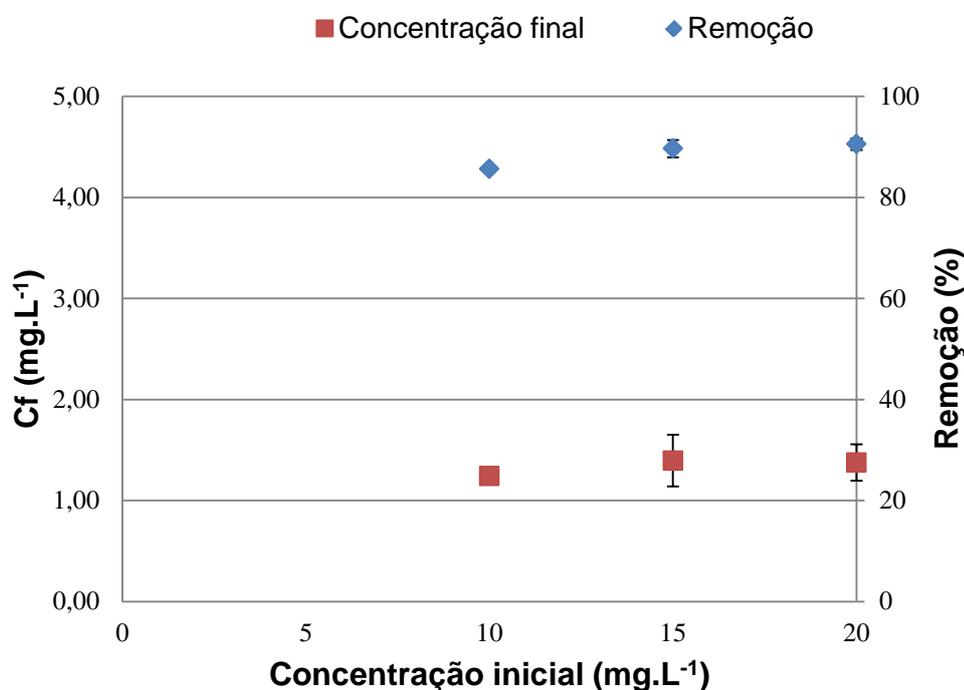
Tsai *et al.* (2006) testaram a dosagem de CAG, variando de 0,05 a 0,25 g.L<sup>-1</sup> de CAG com solução de 60 mg.L<sup>-1</sup> de BPA, concluíram que a dosagem de adsorvente influencia na adsorção do composto. Quanto maior a dosagem, mais rápida é a cinética de adsorção, pois mais sítios estão disponíveis para a reação, o que concorda com o resultado obtido neste trabalho que em 10 minutos a remoção está constante. Entretanto, segundo os autores, a quantidade adsorvida por massa de CAG reduz com o aumento da quantidade de adsorvato adicionada.

No presente trabalho, objetiva-se a avaliação da remoção de BPA com outras variáveis também. Então, o parâmetro de concentração de carvão não foi avaliado. Como sugestão, é possível a diminuição da quantidade de carvão dosada, porém é importante avaliar o tempo de contato necessário para a obtenção de valores viáveis de serem utilizados na prática.

#### 4.4.3 Variação da concentração inicial

Na Figura 4.11 estão apresentadas a remoção e a concentração final de BPA em função da variação da concentração inicial da solução de BPA, com tempo de contato de 60 minutos e pH 7.

Pelos resultados da ANOVA (Apêndice B3), existe variação significativa entre os diferentes valores de concentração inicial para a remoção de BPA. Ainda, pelo teste de Tukey a concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> difere daquela de 20 mg.L<sup>-1</sup>, porém a concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> não apresenta diferença das outras duas concentrações. Observa-se que há um aumento nas remoções, de 87, 91 e 93% com o acréscimo das concentrações iniciais de 10, 15 e 20 mg.L<sup>-1</sup> de BPA, respectivamente.

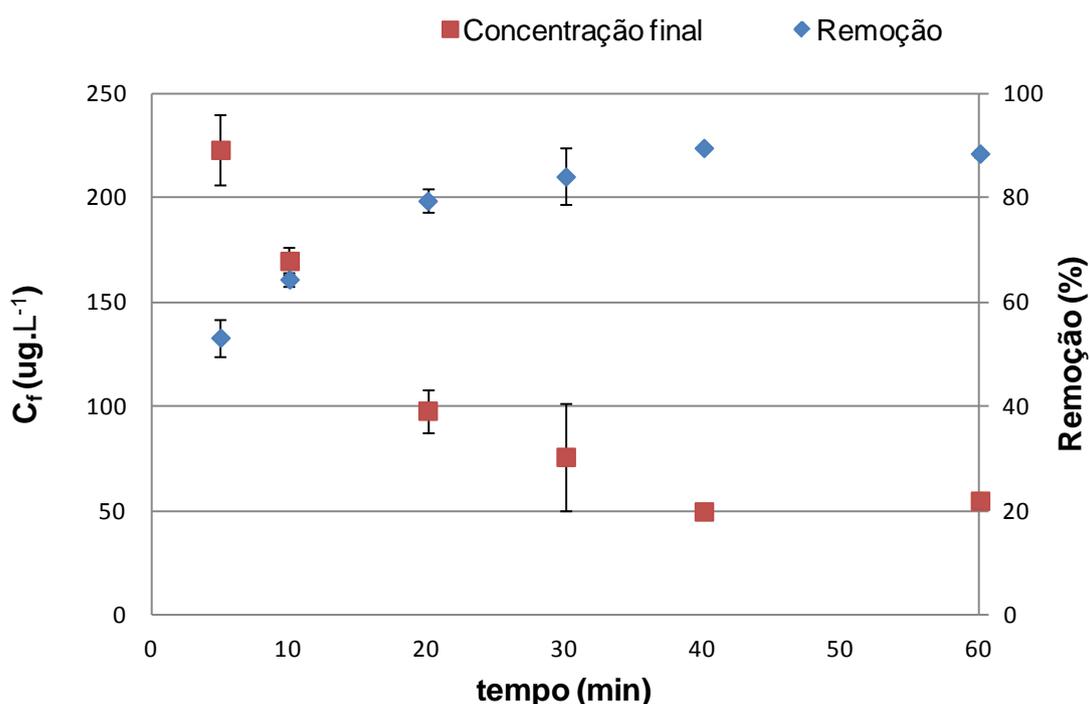


**Figura 4.11:** Remoção e concentração final de BPA no processo de sorção com carvão ativado variando a concentração inicial da solução de BPA (pH: 7,0, tempo de contato: 60 min, massa de carvão: 0,5 g).

Zhou et al. (2011), embora tenham realizado experimento sendo o sorvente utilizado a turfa vegetal, também relataram um aumento da quantidade de BPA sorvido com o aumento da concentração de BPA na solução inicial.

Tsai *et al.* (2006) variando a concentração de BPA da solução de 60 a 100 mg.L<sup>-1</sup> relatam um aumento da quantidade de BPA adsorvido no CAG, indicando a influência deste parâmetro na remoção deste DE.

A Figura 4.12 apresenta os resultados de adsorção com CAG para a concentração inicial de 500 µg.L<sup>-1</sup> de BPA. Neste caso, podem ser simuladas as condições em que o concentrado dos experimentos com membranas é submetido ao processo de adsorção com carvão ativado. Ou ainda, a situação de menor concentração de BPA, da ordem daquela testada para os experimentos com membranas.



**Figura 4.12:** Remoção de BPA para o processo de sorção com carvão ativado (concentração inicial de 500 µg.L<sup>-1</sup>, pH: 7,0, massa de carvão de 0,5 g).

O equilíbrio, com concentração menor da Figura 4.12, quando comparada à Figura 4.11, é estabelecido ao atingir em torno de 40 minutos. Neste tempo de contato, ocorreu remoção de 89,5% de BPA, com desvio padrão de 0,5. O maior tempo para a saturação máxima do carvão para esta concentração confirma que

este parâmetro influencia no tempo de adsorção. A diminuição da concentração necessita um maior tempo para as moléculas de BPA encontrarem os sítios de adsorção do carvão ativado.

## Capítulo 5

### Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Neste capítulo são apresentadas, de forma geral, as conclusões obtidas com os experimentos realizados no decorrer deste trabalho. Na sequência, de acordo com os resultados obtidos, as dificuldades encontradas e o material bibliográfico consultado, estão descritas algumas sugestões que seriam interessantes de serem abordadas em trabalhos futuros.

#### 5.1 Conclusões

Os métodos utilizados para a detecção e quantificação do BPA foram Espectrofotometria UV/Visível e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector DAD. O primeiro alcançou limite de detecção de  $0,21 \text{ mg.L}^{-1}$ . A CLAE-DAD teve limite de detecção de  $5,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Portanto, para concentrações da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  o método cromatográfico deve ser usado, mostrando-se adequado para os experimentos realizados no presente trabalho.

Para a caracterização das membranas, obteve-se o resultado que das membranas de UF, somente a Sy-10 sofre os fenômenos de compactação e descompactação. As permeâncias hidráulicas foram de aproximadamente 25,0, 6,0 e  $3,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  para as membranas Sy-10, OI e PL-1, respectivamente. A MMC para a membrana PL-1 é de 1 kDa, usando solução de PEG. A retenção salina da membrana de OI que provém de reuso é de 96,4%.

Nos experimentos onde foi testada a remoção de BPA com membranas, a Sy-10 apresentou remoção de cerca de 90%, em contraposição aos 20% encontrados

para PL-1. Enquanto a membrana de OI, proveniente de reuso, atingiu remoção de cerca de 95%.

A diferença na eficiência de remoção de BPA entre as membranas testadas consiste nos mecanismos de remoção do BPA. Enquanto na membrana de OI predomina a exclusão por tamanho, nas membranas de ultrafiltração, o mecanismo envolvido na remoção é a adsorção.

A influência do pH na remoção do BPA para a membrana Sy-10 não mostrou-se significativa.

Nos ensaios de adsorção, variando o pH, obteve-se remoção em torno de 93% para pH 7. Ensaios de remoção em função do tempo de contato com CAG mostraram que o equilíbrio é atingido nos primeiros 10 minutos. O estudo do efeito da concentração inicial de BPA na adsorção mostrou que a remoção aumenta com o aumento da concentração inicial do poluente. Para a menor concentração estudada, de  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ , a remoção atingiu o equilíbrio em 40 minutos, atingindo um valor de 89,5%.

Os processos estudados para a remoção de BPA de águas contaminadas, membranas e CAG, mostraram-se eficientes. Porém, é importante ressaltar a necessidade de otimizar os parâmetros do processo para atingir remoções elevadas. Considerando que o BPA está presente em baixas concentrações nas águas, a passagem através de membranas seria parte do polimento final. O concentrado do processo com membranas seria enviado para a remoção com CAG.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Teste de remoção de BPA com as membranas que apresentaram melhores resultados e com CAG em amostras de água para consumo.
- Estudo para avaliar a limpeza das membranas e consequente remoção de BPA.
- Teste de membranas de NF para a remoção de BPA, com massas molares de corte próximas a este.

- Testes de remoção de outros DEs utilizando as mesmas membranas utilizadas neste trabalho.
- Testes de diferentes concentrações de CAG.
- Construção de isotermas para a adsorção do BPA em CAG.
- Teste de remoção de BPA em reator de leito fluidizado.

## Referências Bibliográficas

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos*. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: 30 mar. 2012.

BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2004.

BILA, D. M. *Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ -estradiol pelo processo de ozonização*. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v. 30, p. 651-666, 2007a.

BILA, D.; MONTALVÃO, A. F.; AZEVEDO, D. A.; DEZOTTI, M. Estrogenic activity removal of 17 $\beta$ -estradiol by ozonation and identification of by-products. *Chemosphere*, v. 69, p. 736–746, 2007b.

BING-ZHI, D.; HUA-QIANG, C.; LIN, W.; SHENG-JI, X.; NAI-YUN, G. The removal of bisphenol A by hollow fiber microfiltration membrane. *Desalination*, v. 250, p. 693–697, 2010.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM, M.R.; MATSURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 239, p. 229–246, 2009.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM, M.R.; RANA, D.; MATSURA, T.; TABE-MOHAMMADI, A. Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 73, p. 92–99, 2010.

BRAEKEN, L.; RAMAEKERS, R.; ZHANG, Y.; MAES, G.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C. Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Journal of Membrane Science*, v. 252, p. 195-203, 2005.

BRAEKEN, L.; VAN DER BRUGGEN, B. Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds. *Desalination*, v. 240, p. 127-131, 2009.

BROSÉUS, R.; VINCENT, S.; ABOULFADL, K.; DANESHVA, A.; SAUVE, S.; BARBEAU, B.; PRÉVOST, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, v. 43, p. 4707 – 4717, 2009.

CAS - CHEMICAL ABSTRACT SERVICE. Database Counter. Disponível em: <<http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl>>. Acesso em: 7 fev. 2012.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; KIM, S. H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, v. 58, p. 1535–1545, 2005.

CLARA M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ E.; KREUZINGERA, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, v.39, p. 4797–4807, 2005.

COONEY, D. O. *Adsorption designs for wastewater treatment*. Lewis, Boca Raton, 1999.

COSTA, L. A. *Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de bisfenol a em amostras de águas naturais por CG-EM*. Dissertação de mestrado, UFMS, Campo Grande, Mato Grosso do Sul, Brasil, 2008.

CUI, Y.; LI, X.; CHEN, G. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Research*, v. 43, p. 1968-1976, 2009.

DÂAS, A.; HAMDAR, O. Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 348, p. 360–368, 2010.

DABROWSKI, A. Adsorption – theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAMSTRA, T.; BARLOW, S.; BERGMAN, A.; KAVLOCK, R.; VAN DER KRAAK, G. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. Geneva: WHO, 2002. Disponível em: <[http://whqlibdoc.who.int/hq/2002/WHO\\_PCS\\_EDC\\_02.2.pdf](http://whqlibdoc.who.int/hq/2002/WHO_PCS_EDC_02.2.pdf)>. Acesso em: 7 fev. 2012.

DEBORDE, M.; RABOUANA, S.; MAZELLIERA, P.; DUGUET, J.-P.; LEGUBEA, B. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water Research*, v. 42, p. 4299 – 4308, 2008.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. *Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água – volume 1*. LDIBE LTDA, São Carlos, 2008.

DONG, Y.; WU, D.; CHEN, X.; LIN, Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, p. 585–590, 2010.

DUDZIAK, M.; BODZEK, M. Selected factors affecting the elimination of hormones from water using nanofiltration. *Desalination*, v. 240, p. 236-243, 2009.

FÉRIS, L. A.; MISRA, M.; SMITH, R. W. Removal of nitrate using modified activated carbon – part I. *Brazilian Journal of Material Science and Engineering*, v. 7, p. 61-69, 2005.

FERREIRA, M. G. M. *Remoção da atividade estrogênica de 17B-estradiol e de 17A-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

GAROMA, T.; MATSUMOTO, S. Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, 1185–1191, 2009.

GÓMEZ, M.; GARRALÓN, G.; PLAZA, F.; Vílchez, R.; Hontoria, E.; Gómez, M.A. Rejection of endocrine disrupting compounds (bisphenol A, bisphenol F and triethyleneglycol dimethacrylate) by membrane technologies. *Desalination*, v. 212, p. 79–91, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação com membranas*. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HEO, J.; FLORA, J. R. V.; HER, N.; PARK, Y.-G.; CHO, J.; SON, A.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17b-estradiol in single walled carbon nanotubes–ultrafiltration (SWNTs–UF) membrane systems. *Separation and Purification Technology*, v. 90, p. 39–52, 2012.

HUANG, Y.Q.; WONG, C.K.C.; ZHENG, J.S.; BOUWMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M.H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*, v. 42, p.91–99, 2012.

INGLESAKIS V. J. E POULOPOULOS, S. G. *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*. Elsevier, Amsterdam, 2006.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). DOQ–CGCRE–008, de março/2003. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf)> Acesso em: 30 mar. 2012.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, GISELA A.; BERGAMASCO, ANA MARCELA DI DE; ELDRIDGE, MELANIE L.; SODRÉ, FERNANDO F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*, v. 84, p.3–8, 2012.

JIAO F.R.; SUN X.J.; PANG Z.T. Production and market analysis of Bisphenol A. *Chemical Industry*, v. 26, p. 21–33, 2008.

KANG, J.-H.; KONDO, F. Bisphenol A degradation in seawater is different from that in river water. *Chemosphere*, v. 60, p. 1288–1292, 2005.

KIM, J.-H.; PARK, P.-K.; LEE, C.-H.; KWON, H.-H. Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micro-pollutants (EDCs and PhACs) in drinking water treatment: Graft polymerization and cross-linking followed by functional group substitution. *Journal of Membrane Science*, v. 321, p. 190–198, 2008.

KIMURA, K.; TOSHIMA, S.; AMY, G.; WATANABE, Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 245, p. 71–78, 2004.

KRAEMER, C. F. *Construção e Pré-operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

LIU, G.; MA, J.; LI, X.; QIN, Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1275–1280, 2009a.

LIU, Z.-H.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 731 – 748, 2009b.

MARTINS, N. C. *Estudo de Limpeza Química em Membranas de Osmose Inversa*. Monografia, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. [online], vol.13, n.1, p. 78-87, 2008.

MOREIRA, D. S. Desenvolvimento de Metodologia Analítica por Cromatografia/Espectrometria de Massas para Avaliação da Ocorrência de Perturbadores Endócrinos em Mananciais de Abastecimento de Água da Região Metropolitana de Belo Horizonte. Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2008.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.

NOGUEIRA, J. M. F. Desreguladores Endócrinos: Efeitos Adversos e Estratégias para Monitoração dos Sistemas Aquáticos. *Química*, v. 88, p. 65-71, 2003.

ORSI, C. Água de vinte capitais tem contaminantes emergentes. *Jornal da UNICAMP*. Disponível em: <[http://www.unicamp.br/unicamp/sites/default/files/jornal/paginas/ju\\_576\\_pagina\\_03\\_web.pdf](http://www.unicamp.br/unicamp/sites/default/files/jornal/paginas/ju_576_pagina_03_web.pdf)> Acesso em: 28 set. 2013.

PÁDUA, V. L (coordenador). *Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. ABES, Rio de Janeiro, 2009.

PARK, S.; CHIN, S.S.; JIA, Y.; FANE, A.G. Regeneration of PAC saturated by bisphenol A in PAC/TiO<sub>2</sub> combined photocatalysis system. *Desalination*, v. 250, p. 908–914, 2010.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. *Chemical engineer' handbook*. 6<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill, New York, 1984.

RAIMUNDO, C. C. M. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2007.

REZAEI, M.; YAMINIA, Y.; SHARIATI, S.; ESRAFILI, A.; SHAMSIPUR, M. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water samples. *Journal of Chromatography*, v. 1216, p. 1511–1514, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*, vol. 27, p. 771-780, 2004.

ROGERS, J. A.; METZ, L.; YONG, V. W. Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: A focus on bisphenol-A and its potential mechanisms. *Molecular Immunology*, v. 53, p. 421– 430, 2013.

RYKOWSKA, I.; WASIAK, W. Properties, threats and methods of analysis of bisphenol A and its derivatives. *Acta Chromatographica*, n. 16, p. 7-27, 2006.

SCIENCEDIRECT. Disponível em:  
<[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleListURL&\\_method=list&\\_ArticleListID=-480234461&\\_sort=r&\\_st=4&\\_acct=C000037798&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=687304&md5=3116f017a773a488b0542bdce2b0aa26&searchtype=a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=-480234461&_sort=r&_st=4&_acct=C000037798&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687304&md5=3116f017a773a488b0542bdce2b0aa26&searchtype=a)> Acesso em: 20 dez. 2013.

SILVA, M. K. *Estudo da Influência das Monocloraminas sobre as Membranas de Poliamida na Osmose Inversa*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed., Thomson, São Paulo, 2006.

SODRÉ F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 96, p.92–98, 2010.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.-K.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 225, p.135-141, 1999.

SU-HUA, W.; BING-ZHI, D.; YU, H. Adsorption of bisphenol A by polysulphone membrane. *Desalination*, v. 253, p. 22–29, 2010.

SUI, Q.; HUANG, J.; LIU, Y. S.; CHANG, X. F.; JI, G. B.; DENG, S. B.; XIE, T.; GANG, Y. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, p. 177–182, 2011.

TERNES, T.A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 225, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in analytical chemistry*, v. 20, p. 419-435, 2001.

TERNES, T. Editorial to special issue in Water Research Emerging contaminants in water. *Water Research*, v. 44, p. 35, 2010.

TORRES, R. A.; ABDELMALEK, F.; COMBET, E.; P'ETRIER, C.; PULGARIN, C. A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 546–551, 2007.

TSAI, W. T.; LAI, C. W.; SU, T. Y. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 134, p. 169–175, 2006.

VERLIEFDE, A.; CORNELISSEN, E.; AMY, G.; VAN DER BRUGGEN, B.; VAN DIJK, H. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*, v. 146, p. 281-289, 2007.

XIE, M.; NGHIEMA, L. D.; PRICE, W. E.; ELIMELECH, M. Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis. *Water Research*, v.46, p. 2683-2692, 2012.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDERB, S. A.; ESPARZA, M. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research*, v. 37, p. 3530–3537, 2003.

YÜKSEL, S.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. *Journal of Hazardous Materials*. [artigo in press] Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0304389413003361/1-s2.0-S0304389413003361-main.pdf?\\_tid=f7f7f398-293e-11e3-95e7-00000aab0f27&acdnat=1380483797\\_1ac83ec50ed49ac67502fed57e028aca](http://ac.els-cdn.com/S0304389413003361/1-s2.0-S0304389413003361-main.pdf?_tid=f7f7f398-293e-11e3-95e7-00000aab0f27&acdnat=1380483797_1ac83ec50ed49ac67502fed57e028aca)>. Acesso em: 15 set. 2013.

ZHANG, Y.; CAUSSERAND, C.; AIMAR, P. ; CRAVEDI, J.P. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research*, v. 40, p. 3793–3799, 2006.

ZHANG. P.; ZHANG, G.; DONG, J.; FAN, M.; ZENG, G. Bisphenol A oxidative removal by ferrate (Fe(VI)) under a weak acidic condition. *Separation and Purification Technology*, v. 84, p. 46–51, 2012.

ZHOU, Y.; CHEN, L.; LU, P.; TANG, X.; LU, J. Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fibric peat as a novel biosorbent. *Separation and Purification Technology*, v. 81, p. 184–190, 2011.

## Apêndice A

### Repetição dos experimentos com membranas

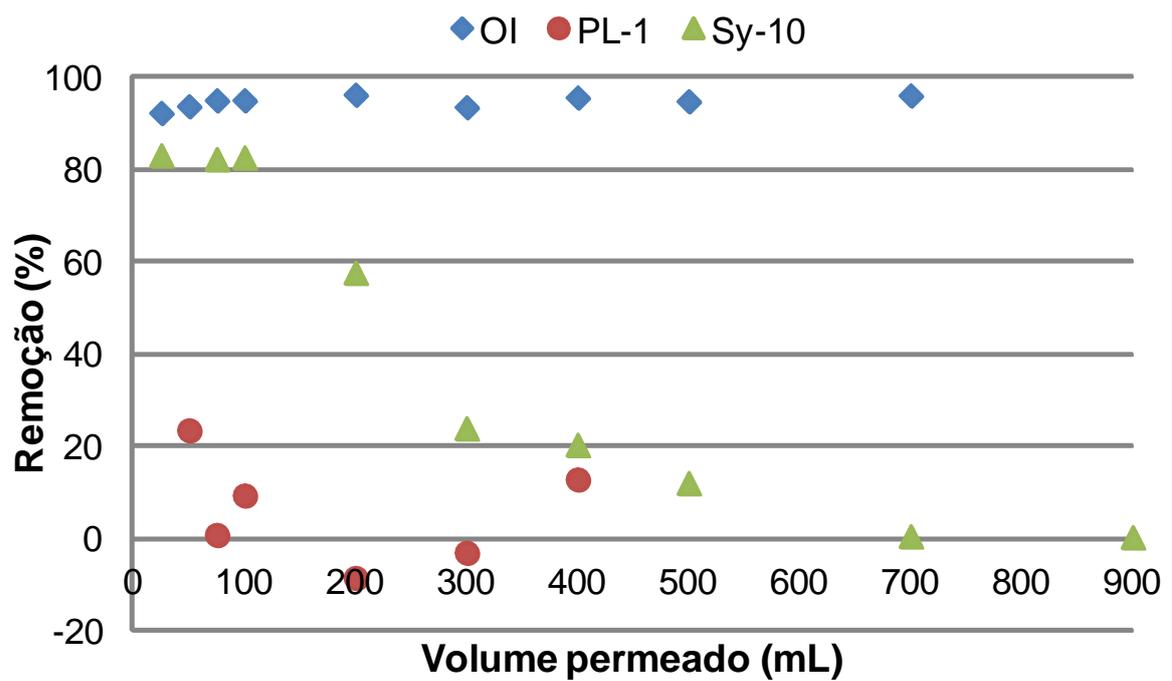
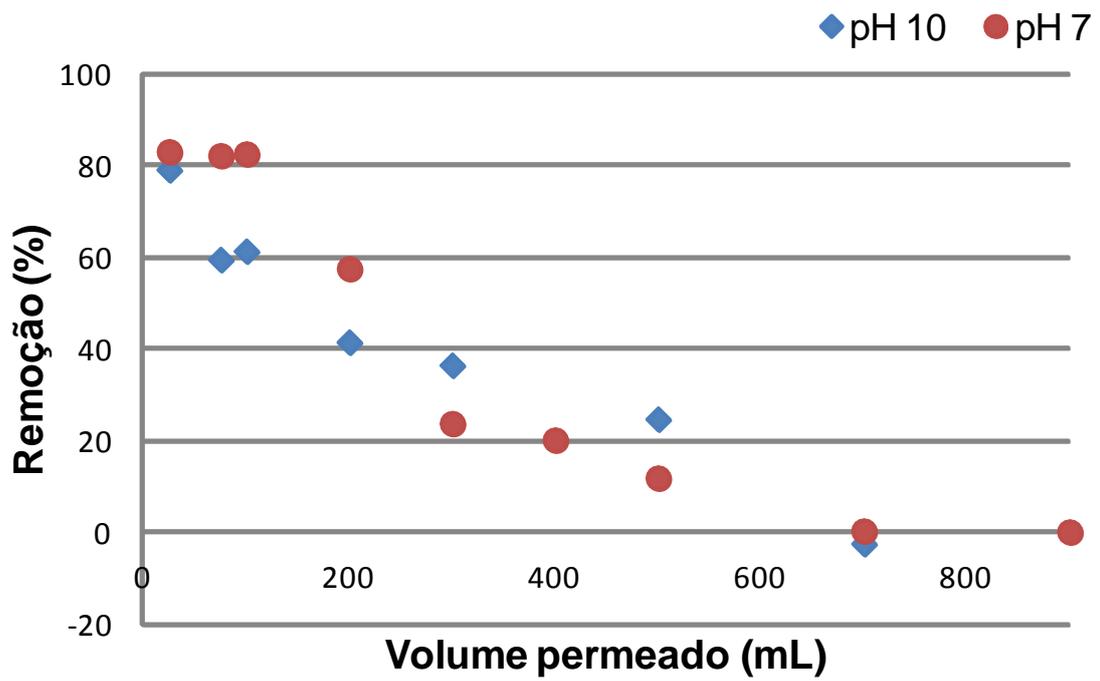


Figura A1. Repetição do experimento de remoção de BPA com membranas em pH 7,0.



**Figura A2.** Repetição do experimento com membrana Sy-10 com variação de pH.

## Apêndice B

### Análise ANOVA de fator único e teste de Tukey para os experimentos de adsorção em carvão ativado granular (CAG)

Os experimentos de adsorção com carvão ativado têm as análises ANOVA demonstradas a seguir. Foi usado nível de confiança de 0,05 em todas as análises. Para as médias que mostraram diferença significativa entre as médias foi realizado o teste de Tukey com o mesmo nível de confiança.

#### B1 Testes estatísticos para o experimento de variação de pH

Resumo da ANOVA				
<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	
3	271,5897	90,52991	9,692749	
3	281,4854	93,82845	14,6567	
3	280,2277	93,40922	8,60239	
3	265,85	88,61667	34,68167	
3	246,5898	82,1966	26,61029	

ANOVA fator único						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	266,8936	4	66,7234	3,539936	0,047751	3,47805
Dentro dos grupos	188,4876	10	18,84876			
Total	455,3812	14				

## Teste de Tukey

Variável	Médias*
ph2	90,53 a
ph4	93,83 a
ph7	93,41 a
ph8	88,62 a
ph10	82,20 a

\*: letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

**B2 Testes estatísticos para o experimento de tempo de contato do carvão**

## Resumo da ANOVA

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
10	3	282,5379	94,17928	0,837374
20	3	280,9272	93,64242	1,582499
40	3	283,0577	94,35258	0,210443
60	3	280,1103	93,3701	1,288144
80	3	281,8848	93,9616	0,779858
100	3	277,4063	92,46876	6,215042
120	3	280,2116	93,40385	2,807715
140	3	281,3128	93,77095	0,336948

## ANOVA fator único

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7,25843	7	1,036919	0,590079	0,754809	2,657197
Dentro dos grupos	28,11605	16	1,757253			
Total	35,37448	23				

**B3 Testes estatísticos para o experimento de variação de concentração inicial de BPA**

## Resumo da ANOVA

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Conc 10	3	261,99	87,33	0,019896
Conc 15	3	272,5687	90,85624	2,816782
Conc 20	3	280,1103	93,3701	1,288144

## ANOVA fator único

<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor-P</b>	<b>F crítico</b>
Entre grupos	55,23662	2	27,61831	20,08692	0,002194	5,143253
Dentro dos grupos	8,249641	6	1,37494			
Total	63,48626	8				

## Teste de Tukey

<b>Variável</b>	<b>Médias*</b>
Con10	87,33 b
Con15	90,86 ab
Conc20	93,37 a

\*: letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

onde:

SQ: soma dos quadrados de todos os desvios em relação a média de todas as observações (entre e dentro das amostras);

MQ: média quadrática (entre e dentro das amostras);

gl: graus de liberdade (entre e dentro das amostras).