

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE ESTRONA, ESTRADIOL, ETINILESTRADIOL E
BISFENOL-A POR MEIO DE NANOFILTRAÇÃO APLICADA AO
TRATAMENTO AVANÇADO DE ÁGUAS PARA
CONSUMO HUMANO.**

ARTHUR TAVARES SCHLEICHER

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL
E RECURSOS HÍDRICOS**

BRASÍLIA/DF: OUTUBRO/2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**REMOÇÃO DE ESTRONA, ESTRADIOL, ETINILESTRADIOL E
BISFENOL-A POR MEIO DE NANOFILTRAÇÃO APLICADA AO
TRATAMENTO AVANÇADO DE ÁGUAS PARA
CONSUMO HUMANO.**

ARTHUR TAVARES SCHLEICHER

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.**

APROVADA POR:

PROF^a. CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO, PhD (ENC/UnB)
(ORIENTADORA)

PROF^a. YOVANKA PÉREZ GINORIS, DsC (ENC/UnB)
(EXAMINADORA INTERNA)

PROF. JOSÉ CARLOS MIERZWA, DsC (POLI/USP)
(EXAMINADOR EXTERNO)

BRASÍLIA/DF, 3 DE OUTUBRO DE 2013.

FICHA CATALOGRÁFICA

SCHLEICHER, ARTHUR TAVARES

Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano. xix, 107p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2013). Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

1 – Tratamento de água

2 – Nanofiltração

3 – Perturbadores endócrinos

4 – lago Paranoá

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SCHLEICHER, A.T. (2013). Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-153/13, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 107p..

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Arthur Tavares Schleicher

TÍTULO: Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano.

GRAU: Mestre ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar e vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Arthur Tavares Schleicher

arthur.schleicher@yahoo.com.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, pelo apoio, incentivo e confiança em todos os momentos.

Aos meus amigos, Corazza, Gb, Geras, Grah, Japonês, Presidente e todos os outros, não menos importantes, por tornarem a vida muito mais agradável.

À professora Cristina Brandão, pela atenção dedicada e ensinamentos desde os tempos da graduação em engenharia civil.

Ao professor Mierzwa, por gentilmente ter aceitado participar da banca de defesa da dissertação, somando importantes contribuições ao trabalho.

À professora Yovanka, pelo suporte ao longo do desenvolvimento do trabalho, e pelo apoio no tratamento estatístico dos dados experimentais da dissertação.

Aos colegas da turma de mestrado de 2011 e aos colegas de laboratório: Boy, Carla, Dênio, James, Júnior, Marcilene e Sara.

Às colegas de doutorado Bruna e Genilda, pelo constante suporte no desenvolvimento do trabalho e pela enorme paciência em me escutar quando as coisas saíam erradas.

Ao Marcelo, o pesquisador mirim da Engenharia Ambiental, pela ajuda na operação da estação de nanofiltração e apoio nos demais procedimentos experimentais.

À Erica e Profa. Eloisa, pela cessão dos equipamentos e apoio prestado no Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Saúde da UnB, tornando possíveis as análises dos hormônios por CL/EM-EM.

À FINATEC, pela concessão de recursos para apresentação do trabalho em congresso internacional; ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Shimadzu INC. do Brasil, pela pronta ajuda na solução dos problemas técnicos e operacionais encontrados no equipamento de CLAE utilizado nessa dissertação.

RESUMO

REMOÇÃO DE ESTRONA, ESTRADIOL, ETINILESTRADIOL E BISFENOL-A POR MEIO DE NANOFILTRAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO AVANÇADO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO.

Autor: Arthur Tavares Schleicher

Orientadora: Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

O presente trabalho avaliou a rejeição de perturbadores endócrinos (estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A) por duas membranas distintas de nanofiltração (NF-270 e DESAL-DK), em dois diferentes valores de pH (6,5 e 10,5) e duas diferentes matrizes (água deionizada e água do lago Paranoá microfiltrada). Os experimentos com água do lago foram conduzidos apenas com a membrana NF-270 e valor de pH 6,5. O trabalho experimental foi desenvolvido em escala de bancada, composta por: módulo de filtração tangencial (SEPA CF II), equipado com manômetro e medidor de vazão de concentrado; reservatório de água de estudo dotado de sistema de controle de temperatura; e bomba centrífuga multiestágio. Nos experimentos utilizando água do lago Paranoá, a água do lago era previamente submetida à microfiltração a vácuo em bancada. As análises quantitativas de bisfenol-A (BFA) foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), enquanto as análises de estrona, estradiol e etinilestradiol (HOR) foram realizadas empregando-se cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM) precedida de extração em fase sólida (EFS). Todos os experimentos foram conduzidos utilizando-se os mesmos parâmetros operacionais (pressão e temperatura) e rotina experimental. A concentração de bisfenol-A e de cada hormônio na água de alimentação do sistema era, respectivamente, 500 µg/L e 200 ng/L. Em todos os experimentos utilizando água deionizada como matriz, a membrana NF-270 apresentou fluxo permeado de duas a três vezes superior ao da membrana DESAL-DK, chegando a 157 L·m⁻²·h⁻¹. Para o pH 6,5, as duas membranas apresentaram valores de rejeição estatisticamente semelhantes para todos os compostos estudados. A adoção do valor de pH 10,5 proporcionou rejeição de BFA e HOR estatisticamente superior ao do valor 6,5, para as duas membranas. Os maiores valores de rejeição dos contaminantes foram obtidos com o uso da membrana DESAL-DK e pH 10,5, atingindo 80% e 98% para, respectivamente, BFA e HOR. Na presença de 1 mg/L de carbono orgânico dissolvido na água de estudo, os valores de rejeição dos perturbadores endócrinos obtidos com a membrana NF-270 foram superiores em aproximadamente 10%, com pequena redução do fluxo permeado. No contexto do tratamento de água para abastecimento avaliado, a membrana NF-270 é a opção mais adequada pelo compromisso apresentado entre rejeição dos perturbadores endócrinos e fluxo permeado.

ABSTRACT

REJECTION OF ESTRONE, ESTRADIOL, ETHINYLESTRADIOL AND BISPENOL-A BY NANOFILTRATION APPLIED TO THE ADVANCED TREATMENT OF DRINKING WATER.

Author: Arthur Tavares Schleicher

Supervisor: Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

The aim of this work was to evaluate the rejection of four endocrine disruptors (estrone, estradiol, ethinylestradiol and bisphenol-A) by two different nanofiltration membranes (NF-270 or DESAL-DK), with two pH values (6.5 or 10.5) and two different water matrices (deionized water and microfiltered Paranoá lake water). The experiments with lake water were carried out using only the NF-270 membrane and pH value 6.5. The bench scale nanofiltration system used to perform the experiments comprises: tangential filtration cell, equipped with pressure gauge and concentrate flowmeter; water reservoir, with temperature control system; and a multistage centrifugal pump. When lake Paranoá water was used in the experiments, it was previously microfiltered in a bench scale vacuum system. Bisphenol-A was analyzed using high performance liquid chromatography (HPLC), while liquid chromatography with tandem mass spectrometry (LC/MS-MS) was used to detect and quantify the three hormones studied (estrone, estradiol e ethinylestradiol). Solid phase extraction (SPE) was used to clean up and concentrate the hormones in the samples. All experiments were conducted under the same operational conditions (pressure and temperature) and filtration protocol. The concentration of bisphenol-A in feed was around 500 µg/L, while the concentration of each hormone was approximately 200 ng/L. Regardless the pH value, in all experiments with deionized water as matrix, the NF-270 membrane provided permeate flux two to three times higher than those obtained with DESAL-DK membrane, up to 157 L·m⁻²·h⁻¹. At pH 6.5, the two membranes presented statistically similar rejection of all endocrine disruptors. Both membranes experienced improvement in rejection of all studied pollutants when pH value was increased to 10.5. At his pH value, DESAL-DK membrane presented higher rejection values than NF-270, reaching 80% and 98% respectively, of bisphenol-A and hormones. Using the NF-270 membrane with lake water containing about 1 mg/L of DOC as feed water, endocrine disruptors rejections were increased about 10%, with a slight decrease in permeate flux. In the scenario evaluated, the NF-270 membrane is suitable for drinking water treatment purposes based on the compromise between endocrine disruptors rejection and permeate flux.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	4
3 – REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 – HORMÔNIOS E PERTURBADORES ENDÓCRINOS	5
3.1.1 – Características Gerais	5
3.1.2 – Estrona, estradiol e etinilestradiol	7
3.1.3 – Bisfenol-A	11
3.2 – TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	14
3.2.1 – Tratamentos comumente empregados	14
3.2.2 – Processos de separação por membranas	16
3.2.2.1 – Tipos e características das membranas.....	17
3.2.2.2 – Processos de separação por membranas empregando gradientes de pressão.....	21
3.2.2.3 – Membranas de nanofiltração.....	22
3.2.2.4 – Rejeição de solutos por membranas de nanofiltração...26	
3.2.2.5 – Aspectos operacionais da nanofiltração aplicada ao tratamento de água.....	27
3.3 – REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES UTILIZANDO NANOFILTRAÇÃO	32
3.3.1 – Remoção de estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2) por nanofiltração	32
3.3.2 – Remoção de bisfenol-A (BFA) por nanofiltração	38

4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS.....	43
4.1.1 – Instalação de bancada para experimentos de nanofiltração..	43
4.1.2 – Características das membranas.....	46
4.1.3 – Contaminantes.....	47
4.2 – EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO.....	48
4.2.1 – Parâmetros operacionais dos experimentos de nanofiltração.....	48
4.2.2 – Rotina experimental dos experimentos de nanofiltração.....	49
4.3 – MÉTODOS ANALÍTICOS.....	53
4.3.1 – Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	54
4.3.2. – Cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM).....	56
4.3.3 – Extração em fase sólida (EFS) e evaporação.....	57
5 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	60
5.1 – RESULTADOS DA IMPLANTAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.....	61
5.1.1 – Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) - BFA.....	61
5.1.2 – Cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM) – HOR.....	62
5.1.3 – Extração em fase sólida (EFS) e evaporação.....	63
5.2 – BISFENOL-A.....	64
5.2.1 – Efeito da Membrana sobre volume permeado e rejeição.....	64

5.2.2 – Efeito do pH sobre volume permeado e rejeição.....	69
5.2.3 – Efeito da água de estudo (AE) sobre volume permeado e rejeição.....	72
5.3 – Estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2).....	75
5.3.1 – Efeito da Membrana sobre volume permeado e rejeição.....	75
5.3.2 – Efeito do pH sobre volume permeado e rejeição.....	79
5.3.3 – Efeito da água de estudo (AE) sobre volume permeado e rejeição.....	83
5.4 – COMPARAÇÃO ENTRE BISFENOL-A E HORMÔNIOS (ESTRONA, ESTRADIOL E ETINILESTRADIOL).....	85
6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
APÊNDICES	
A – DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS COM BISFENOL-A.....	98
B – DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS COM ESTRONA, ESTRADIOL E ETINILESTRADIOL.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos (Ghiselli e Jardim 2007).....	6
Figura 3.2 – Estruturas moleculares do 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e da estrona (modificado – Bodzek e Dudziak, 2006a).....	8
Figura 3.3 – Estrutura molecular do BFA (modificado – Sharma <i>et al.</i> 2009).....	11
Figura 3.4 – Principais tecnologias para tratamento de água para consumo humano (Di Bernardo e Dantas, 2005).....	15
Figura 3.5 – Funcionamento simplificado de uma membrana (modificado - Aptel e Buckley, 1996).....	17
Figura 3.6 – Classificação das membranas quanto à morfologia (modificado - Habert <i>et al.</i> ,2006).....	18
Figura 3.7 – Sistema de membrana em espiral (modificado – MTR Inc.).....	21
Figura 3.8 – Arranjos de módulos de membranas (a) série, (b) paralelos em série e (c) cascata afunilada (modificado – Schäfer <i>et al.</i> , 2005).....	31
Figura 4.1 – Esquema do sistema de nanofiltração (modificado – Amorim, 2007).....	43
Figura 4.2 – Visão geral do sistema de nanofiltração.....	44
Figura 4.3 - Detalhamento da célula de filtração. (a) componentes da célula de filtração. (b) bomba manual.....	45
Figura 4.4 – Grupos de experimentos.....	50
Figura 4.5 – Ponto de captação de água no Lago Paranoá para preparação da AEII.....	52
Figura 4.6 – Sistema de CLAE utilizado nas análises de BFA.....	55
Figura 4.7 - Bloco de extração (acima) e sistema rotaevaporador (abaixo).....	59
Figura 5.1 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) nas membranas D e N, pH 6,5 e água de estudo I (AEI).....	65

Figura 5.2 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) nas membranas D e N, pH 10,5 e água de estudo I (AEI).....	67
Figura 5.3 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) com membrana D, pH 6,5 e 10,5, água de estudo I (AEI).....	70
Figura 5.4 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) com membrana N, pH 6,5 e 10,5, água de estudo I (AEI).....	71
Figura 5.5 - Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) com membrana N, pH 6,5 e águas de estudo I e II (AEI e AEII).....	74
Figura 5.6 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D (b) e rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N (c), para valor de pH 6,5 e água de estudo I (AEI).....	76
Figura 5.7 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D (b) e rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N (c), para valor de pH 10,5 e água de estudo I (AEI).....	78
Figura 5.8 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D e valor de pH 6,5 (b), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D e valor de pH 10,5 (c), utilizando água de estudo I (AEI).....	80
Figura 5.9 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N e valor de pH 6,5 (b), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N e valor de pH 10,5 (c), utilizando água de estudo I (AEI).....	82
Figura 5.10 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com água deionizada (AEI) (b), rejeição de E1,E2,EE2 com água do lago (AEII) (c), utilizando a membrana N e valor de pH 6,5.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Potencial estrogênico de diversos compostos.....	7
Tabela 3.2 – Principais características físico-químicas do 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e da estrona (Ghiselli e Jardim, 2007; Montagner e Jardim, 2011, Yangali-Quintanilla <i>et al.</i> , 2009).....	8
Tabela 3.3 – Concentrações médias de estrogênios em corpos hídricos.....	9
Tabela 3.4 – Propriedades físico-químicas do BFA (modificado - <i>Nghiem et al.</i> , 2008).....	11
Tabela 3.5 – Capacidade global de produção de BFA (modificado – <i>Jiao et al.</i> , 2008).....	12
Tabela 3.6 – Concentração de BFA em rios de vários países (modificado – <i>Huang et al.</i> , 2012).....	13
Tabela 3.7 – Remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais.....	16
Tabela 3.8 – Tipos de PSM e potencial de remoção de substâncias (<i>Habert et al.</i> 2006; <i>Mierzwa</i> , 2006).....	22
Tabela 3.9 – Características da membrana e soluto e seus efeitos sobre a rejeição.....	28
Tabela 3.10 – Características e efeitos dos parâmetros operacionais e matriz da solução na rejeição de compostos orgânicos.....	29
Tabela 3.11 – Remoção de estradiol, etinilestradiol e estrona por nanofiltração em escala de bancada.....	34
Tabela 3.12 – Remoção de bisfenol-A por nanofiltração em escala de bancada.....	39
Tabela 4.1 – Principais características dos elementos do sistema de nanofiltração.....	44
Tabela 4.2 – Características das membranas N e D.....	47

Tabela 4.3 – Parâmetros operacionais dos experimentos de nanofiltração.....	49
Tabela 4.4 – Parâmetros monitorados e métodos utilizados nas análises.....	53
Tabela 4.5 – Parâmetros dos métodos de CLAE estudados.....	54
Tabela 4.6 – Parâmetros dos métodos de EFS estudados.....	58
Tabela 5.1 – Parâmetros do método de CLAE.....	61
Tabela 5.2 – Condições das análises da etapa de cromatografia líquida (CL).....	62
Tabela 5.3 - Condições do espectrômetro para as análises de espectrometria de massas (EM).....	62
Tabela 5.4 - Parâmetros da fonte obtidos para análise de HOR por CL/EM-EM.....	63
Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados na EFS e evaporação.....	63
Tabela 5.6 – Recuperação de estrona, estradiol e etinilestradiol com o método de EFS.....	64
Tabela 5.7 – Características da água do lago Paranoá utilizada nos experimentos com BFA, após microfiltração em bancada.....	73
Tabela 5.8 – Características da água do lago Paranoá utilizada nos experimentos com HOR, após microfiltração em bancada.....	83
Tabela A.1 – Experimentos com bisfenol-A, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 6,5.....	98
Tabela A.2 – Experimentos com bisfenol-A, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 10,5.....	99
Tabela A.3 – Experimentos com bisfenol-A, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 6,5.....	100
Tabela A.4 – Experimentos com bisfenol-A, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 10,5.....	101

Tabela A.5 – Experimentos com bisfenol-A, membrana N, AEII (água do lago Paranoá) e pH 6,5.....	102
Tabela B.1 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 6,5.....	103
Tabela B.2 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 10,5.....	104
Tabela B.3 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 6,5.....	105
Tabela B.4 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 10,5.....	106
Tabela B.5 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana N, AEII (água do lago Paranoá) e pH 6,5.....	107

Lista de Equações

Equação 3.1.....	23
Equação 3.2.....	24
Equação 3.3.....	25
Equação 3.4.....	25
Equação 3.5.....	26
Equação 3.6.....	30

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

$\Delta\pi$	Pressão osmótica
Δc	Gradiente de concentração de soluto nas faces da membrana
ΔP	Diferencial de pressão
η	Viscosidade da solução
μ	Viscosidade do solvente puro
$^{\circ}\text{C}$	Grau(s) Celsius
Å	Angstrom
A	Área
AEI	Água de Estudo I
AEII	Água de Estudo II
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire
Atm	Atmosfera
AWWA	American Water Works Associates
bar	Unidade de pressão (aproximadamente igual a 1 atm)
BFA	Bisfenol-A
Ca	Cálcio
C_a	Concentração de soluto na alimentação
cb	Média simples da concentração de soluto na alimentação e concentrado.
CE	Comissão Europeia
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CL/EM-EM	Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massas Tandem
cm	Centímetro
Coag	Coagulação
C_p	Concentração de soluto no permeado
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total

cv	Cavalo vapor
D	Membrana DESAL-DK®
Da	Dalton
DES	Dietilbestrol
E1	Estrona
E2	17 β -Estradiol
EE2	17 α -Etinilestradiol
EFSA	European Food Safety Authority
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETEs	Estação de Tratamento de Esgoto
[F]	Força (dimensão de)
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
Fe(III)-TsPc/H ₂ O ₂	Tetrasulfaphtalocianina-Ferro(III)
Floc	Floculação
GPM	Galões por minuto
h	hora
HCl	Ácido clorídrico
Jw	Fluxo de água
Js	Fluxo de soluto
Kc	Coefficiente de transporte convectivo
Kg	Quilograma
KPa	Kilopascal
Ks	Coefficiente de transporte de soluto através da membrana
L	Litro
[L]	Comprimento (dimensão de)
[L ²]	Área (dimensão de)
[L ³]	Volume (dimensão de)
LAA	Laboratório de Análise de Águas
Log D	Coefficiente de partição octanol-água (dependente do pH)

Log Kow	Coeficiente de partição octanol-água
[M]	Massa (dimensão de)
m	Metro
m.c.a	Metros de coluna de água
mM	Milimolar(es)
M.O.	Matéria orgânica
M.O.D.	Matéria orgânica dissolvida
MeEE2	Mestranol
MF	Microfiltração
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
MgSO ₄	Sulfato de Magnésio
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
MS	Ministério da Saúde
mV	Milivolt
N	Membrana NF-270®
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Técnica Brasileira
NF	Nanofiltração
ng	Nanograma
nm	Nanômetro
OI	Osmose Inversa
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Logaritmo da constante de dissociação ácida
PM	Peso molecular
Pré	Pré-cloração
PSM	Processo de Separação por Membranas

PVC	Policloreto de vinila
Qa	Vazão de alimentação
Qp	Vazão de permeado
R	Rejeição
r	Recuperação do módulo de membranas
R _m	Resistência da membrana ao transporte de massa
R _t	Resistência total ao transporte de massa
SEDIF	Syndicat des Eaux D'Île-de-France
[T]	Tempo (dimensão de)
UF	Ultrafiltração
μm	Micrômetro
UnB	Universidade de Brasília
USEPA	United States Enviromental Protection Agency
WHO	World Health Organisation

1 – INTRODUÇÃO

O crescimento e desenvolvimento dos centros urbanos implicam no aumento da demanda por água, enquanto poluem ou intensificam a poluição dos corpos d'água, incluindo os utilizados para abastecimento humano. Dessa forma, são necessárias tecnologias de tratamento cada vez mais sofisticadas para a utilização segura da água de mananciais contaminados.

Os fármacos ativos e os perturbadores endócrinos estão incluídos no grupo de substâncias denominadas contaminantes emergentes, não havendo normas regulatórias ou conhecimento suficiente de seus efeitos sobre o ambiente ou saúde humana. Esses contaminantes podem ser encontrados na água e/ou sedimentos em baixas concentrações, variando de ng/L a µg/L.

Apesar de algumas dessas substâncias já serem conhecidas desde o início do século XX, apenas recentemente algumas delas se tornaram motivo de preocupação. Pode-se atribuir essa mudança à evolução dos métodos analíticos e à realização de estudos ambientais e toxicológicos, proporcionando novas perspectivas dos efeitos desses compostos sobre a saúde humana e da fauna.

Os perturbadores endócrinos são compostos hormonais ou sintéticos que podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino. Já os fármacos ativos são compostos resultantes de medicações ministradas a humanos ou animais, que não são completamente absorvidas e/ou metabolizadas, ou fármacos não utilizados descartados diretamente no sistema de esgotos. Esses dois grupos de substâncias chegam aos corpos hídricos, pois mesmo que os esgotos sejam tratados, a maioria das estações de tratamento atualmente em operação não foram projetadas para elevada remoção desses contaminantes.

Há indícios de que os perturbadores endócrinos, mesmo que nas baixas concentrações ambientais, podem interferir no funcionamento do corpo humano. Atualmente são atribuídos diversos tipos de desordens orgânicas ao contato com esses contaminantes, como por exemplo: problemas na diferenciação sexual, desordens reprodutivas e de desenvolvimento, dentre outros. Entretanto, até o momento, estudos só apresentam evidências concretas dos efeitos maléficos de perturbadores endócrinos e fármacos

ativos sobre a biota, pois estudos em humanos estão sujeitos a maiores restrições, além de alguns efeitos poderem levar até uma geração para serem observados.

O processo de tratamento de água mais empregado no Brasil é a tecnologia de ciclo completo (ou convencional) sendo constituída de etapas de: coagulação, floculação, decantação (ou flotação), filtração rápida e desinfecção. Dependendo da qualidade da água bruta, podem ser adotadas tecnologias de tratamento simplificadas, baseadas em filtração (lenta) ou coagulação seguida de filtração. Entretanto, estudos já apontaram a limitação desses sistemas em remover de forma efetiva alguns contaminantes emergentes. Visando a contornar essa deficiência, podem-se utilizar os chamados processos avançados (ou complementares).

Diferente dos processos convencionais, nos quais a separação sólido-líquido se baseia principalmente em mecanismos físicos, os tratamentos avançados se valem ainda de mecanismos químicos (adsorção, interações eletrostáticas, oxidação, fotocatalise). Processos avançados atualmente estudados para remoção de contaminantes emergentes incluem a oxidação (ozônio, peróxido de hidrogênio, Fenton e foto-Fenton), adsorção em carvões ativados (granular e pó) e os processos de separação por membranas.

Os processos de separação por membranas vêm sendo empregados na indústria há várias décadas. Em meados da década de 1960, a tecnologia de membranas começou a ser utilizada na osmose inversa para a dessalinização de água marinha utilizada no abastecimento público. A evolução dos processos de fabricação e a síntese de novos materiais permitiram novas aplicações das membranas no tratamento de água. Nas últimas décadas, foram desenvolvidos estudos para investigar o potencial de emprego das tecnologias de membranas no tratamento de água, já havendo atualmente em operação estações em escala real que utilizam os processos de separação por membranas no tratamento de águas para abastecimento.

Os processos de separação por membranas cuja força motriz é a pressão podem ser divididos em quatro grupos: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Os processos de MF e UF podem ser utilizados em substituição aos tratamentos convencionais, removendo sólidos suspensos e patógenos. Já as membranas de NF e OI são empregadas principalmente na remoção de contaminantes de baixo/médio massa molecular, carbono orgânico, e substâncias inorgânicas dissolvidas, como os compostos causadores de dureza e salinidade. A literatura

internacional mostra que a nanofiltração (NF) configura-se como uma ferramenta eficaz para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes no tratamento avançado tanto de água para consumo humano como de esgotos sanitários.

Apesar dos resultados promissores obtidos internacionalmente em estudos em escala de bancada e em estações em escala piloto e real, as aplicações dos processos de separação por membranas no tratamento de água para consumo humano ainda são relativamente novas no Brasil, existindo poucos trabalhos e reduzida experiência operacional brasileira. Com o desenvolvimento desse trabalho, buscou-se contribuir para compreensão das interações entre as variáveis influentes no desempenho dos sistemas de nanofiltração, como as características químicas das membranas e dos poluentes, composição da matriz e parâmetros operacionais, na rejeição dos perturbadores endócrinos (hormônios e BFA). A apropriação dessa tecnologia e seu melhor entendimento aumentariam o interesse nacional pela sua aplicação no tratamento de água para abastecimento público, trazendo novas ferramentas na solução de problemas regionais no âmbito do tratamento de águas de abastecimento.

2 – OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a remoção de perturbadores endócrinos (estrona-E1, estradiol-E2, etinilestradiol-EE2, bisfenol-A) por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a eficiência de remoção e verificar os mecanismos de rejeição dos contaminantes emergentes acima citados, por duas membranas de nanofiltração de estrutura semelhante (poliamida sobre suporte de polisulfona) e diferentes ângulos de contato e diâmetro dos poros, utilizando como matriz água deionizada;
- Verificar a influência do pH da água na eficiência e nos mecanismos de rejeição dos contaminantes, para as duas membranas utilizadas, empregando como matriz água deionizada;
- Avaliar a eficiência de rejeição dos contaminantes empregando como matriz a água do lago Paranoá com pré-tratamento por microfiltração em bancada.

Como objetivos secundários:

- Implantar um método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para análise quantitativa do bisfenol-A (BFA);
- Implantar um método de cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM) para análise quantitativa dos hormônios estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2);
- Implantar um método de extração em fase sólida (EFS) para concentração de E1, E2 e EE2.

3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – HORMÔNIOS E PERTURBADORES ENDÓCRINOS

3.1.1 – Características gerais

Hormônios são substâncias químicas excretadas por glândulas, com a função principal de regular o metabolismo do corpo humano (Guyton e Hall, 2002). Existem oito glândulas endócrinas principais no corpo humano, sendo seus produtos transportados pelo líquido extracelular para todas as partes do corpo.

A liberação de hormônios na corrente sanguínea é realizada pela reação de células nervosas a algum estímulo externo (dor, alegria, medo). O sistema nervoso envia a informação até a hipófise, que então libera um sinal específico para estimular a produção de um hormônio por uma determinada glândula.

O funcionamento dos hormônios é realizado pela ligação do composto a receptores específicos em células-alvo, conforme Figura 3.1a. Sendo assim, células sem um receptor específico para um tipo de hormônio não respondem a ele. Quando combinado, o hormônio desencadeia na célula uma sequência de reações, mesmo quando em pequenas concentrações, variando entre ng/L a mg/L (Guyton e Hall, 2002).

Os perturbadores endócrinos são substâncias ou misturas de substâncias exógenas que alteram o funcionamento do sistema endócrino, causando efeitos maléficos em organismos saudáveis, seus descendentes ou (sub)populações (IPCS, 2002). Essas alterações podem levar a desordens de desenvolvimento, metabólicas, reprodutivas, e comportamentais (Propper, 2005). Dentre os vários mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos, podem ocorrer os seguintes (IPCS, 2002):

- mimetização de um hormônio natural: os compostos perturbadores simulam o efeito de um hormônio naturalmente presente no corpo, levando à respostas exageradas ou fora de tempo, conforme Figura 3.1b,
- bloqueio de receptores: os perturbadores se ligam aos receptores específicos de um hormônio, impedindo a ação dos hormônios corporais sobre a célula, como mostrado na Figura 3.1c,

- desregulação da glândula: os perturbadores agem sobre a síntese, transporte, metabolização ou excreção dos hormônios, alterando as concentrações adequadas desses no sangue.

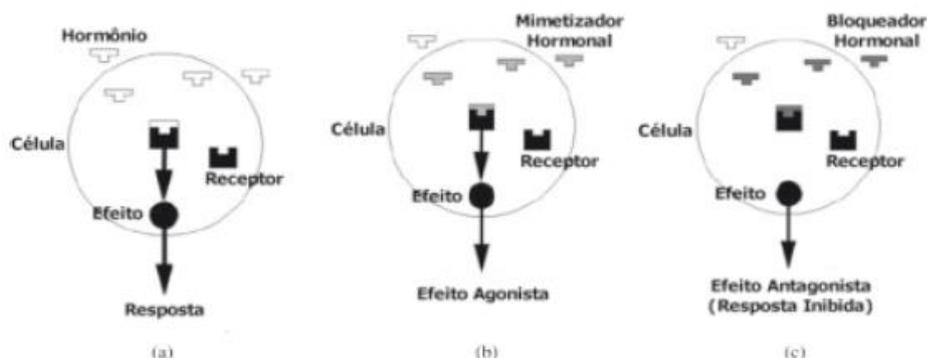


Figura 3.1 – Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos (Ghiselli e Jardim 2007)

Os perturbadores endócrinos incluem compostos de várias origens e utilizações: compostos halogenados persistentes, compostos fenólicos halogenados e não-halogenados, hormônios naturais, fitoestrogênios, pesticidas, fármacos e seus metabólitos, dentre outros (UNEP e WHO, 2013). A presença desses compostos nos corpos hídricos é decorrente de lixiviação do solo (pesticidas e fitoestrogênios) e descargas de efluentes domésticos e industriais. A grande variedade de compostos torna complexa a avaliação exata dos efeitos de cada composto sobre a saúde, adicionando-se ainda que esses são encontrados misturados no ambiente, proporcionando ação sinérgica sobre o organismo.

Alguns tipos de compostos perturbadores endócrinos são de maior interesse, por seu potencial de interferência sobre o organismo (potencial estrogênico), frequência de detecção e/ou concentração nas águas estudadas. A Tabela 3.1 apresenta o potencial estrogênico de alguns compostos classificados como perturbadores endócrinos.

Os hormônios estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2) se sobressaem por apresentarem elevada estrogenicidade, até cem mil vezes mais potentes se comparados a outros compostos também classificados como perturbadores endócrinos. Entretanto, esses compostos são geralmente encontrados em águas superficiais e subterrâneas em baixas frequências/concentrações, geralmente de poucos ng/L. (Wenzel *et al.*, 2003; Murray *et al.*, 2010; Lapworth *et al.*, 2012).

Tabela 3.1 – Potencial estrogênico de diversos compostos

Substância	Potencial estrogênico relativo	Referência
17 β -estradiol (E2)	1	Pelissero <i>et al.</i> (1993)
17 α -etinilestradiol (EE2)	1	Pelissero <i>et al.</i> (1993)
Estrona (E1)	8x10 ⁻²	Guyton e Hall (2002)
Progesterona	2x10 ⁻²	Pelissero <i>et al.</i> (1993)
Testosterona	1x10 ⁻²	Pelissero <i>et al.</i> (1993)
Fitoestrogênios	1x10 ⁻³ a 1x10 ⁻²	Ghiselli e Jardim (2007)
4-nonilfenol	9x10 ⁻⁶	Jobling e Sumpter (1993)
Bisfenol-A (BFA)	1x10 ⁻⁵	Wenzel <i>et al.</i> (2003)

Apesar do baixo potencial estrogênico, o bisfenol-A (BFA) é um monômero amplamente utilizado na indústria e está presente nos mais diversos produtos do dia-a-dia. Esse composto é também frequentemente detectado em amostras de água e água residuária, em concentrações que geralmente superam 1 $\mu\text{g/L}$ (Stuart *et al.*, 2012; Murray *et al.*, 2010; Deblonde *et al.*, 2011). Dessa forma, a combinação frequência/concentração eleva o risco potencial do BFA sobre a saúde humana.

3.1.2 – Estrona, estradiol e etinilestradiol

Os estrogênios são substâncias químicas que apresentam em sua estrutura um grupo fenólico, apresentando também em alguns casos um grupo hidroxila alifático. Essas substâncias têm como principais funções o crescimento e a reprodução de diversas espécies de animais, incluindo o ser humano. Os estrogênicos sintéticos são empregados como medida contraceptiva, atuando como inibidores do processo de ovulação feminina, enquanto os estrogênios naturais são aplicados nos tratamentos de: menopausa; distúrbios hormonais ou fisiológicos; câncer de próstata e mama (Guyton e Hall, 2002). O estrogênio sintético mais utilizado como medida anticoncepcional é o 17 α -etinilestradiol, enquanto os estrogênios naturais de maior importância são o 17 β -estradiol, a estrona e o estriol. A Tabela 3.2 traz as principais características físico-químicas da estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2), enquanto a Figura 3.2 apresenta suas estruturas moleculares.

Tabela 3.2 – Principais características físico-químicas do 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e da estrona (Ghiselli e Jardim, 2007; Montagner e Jardim, 2011, Yangali-Quintanilla *et al.*, 2009).

Substância	Estrona	17 β -estradiol	17 α -etinilestradiol
Sigla	E1	E2	EE2
Massa molecular (g/mol)	270	272	296,4
Largura molecular (nm)	0,85	0,85	-
Altura molecular (nm)	0,67	0,65	-
Comprimento molecular (nm)	1,39	1,39	1,48
Solubilidade em água (mg/L)	13	13	4,8
pKa (20°C)	10,4	10,4	10,4
log Kow	3,13	4,01	3,67
log D (pH=7)	3,46	3,94	3,98
pKa: constante de dissociação ácida log D: coeficiente de partição iônica log Kow: coeficiente de partição octanol/água			

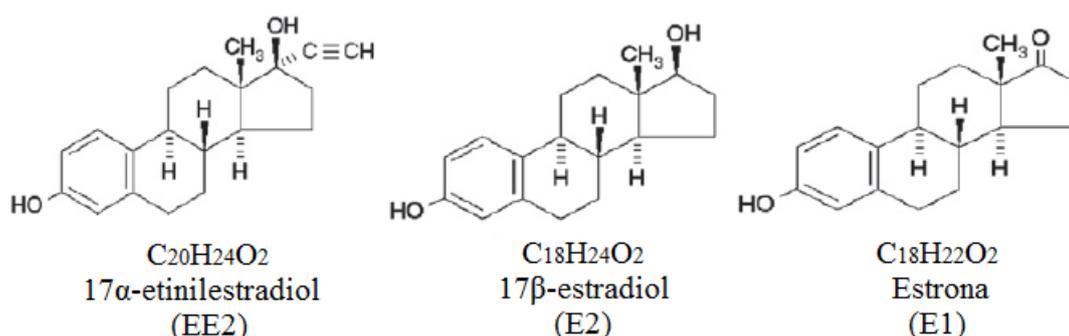


Figura 3.2 – Estruturas moleculares do 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e da estrona (modificado – Bodzek e Dudziak, 2006a)

O estrogênio natural estradiol é sintetizado por todos os vertebrados do sexo feminino, e em menor quantidade pelos do sexo masculino. Dessa forma, o estradiol e seu metabólito estrona sempre estiveram presentes no meio ambiente, por meio da excreção desses compostos pelo ser humano e outros animais. Além desses compostos, há os também chamados fitoestrogênios, compostos químicos fenólicos presentes nas plantas que possuem atividade estrogênica. Esses compostos pertencem basicamente aos grupos dos flavonoides e das ligninas (Ghiselli e Jardim, 2007).

Os estrogênios sintéticos, incluindo-se o etinilestradiol, são sintetizados artificialmente, conferindo características químicas e farmacológicas semelhantes àquelas dos estrogênios naturais. A presença dos estrogênios sintéticos no ambiente é mais recente que a do E1 e E2, pois suas utilizações disseminaram-se a partir da metade do século

XX. Mesmo sendo sintético, o EE2 possui potencial estrogênico semelhante ao causado pelo hormônio natural E2, conforme pode ser observado na Tabela 3.1.

Os compostos estrogênicos são continuamente lançados no ambiente de maneira direta por humanos e animais, ou como descargas de estações de tratamento de esgotos (ETE) e indústrias farmacêuticas. As ETEs geralmente não são capazes de remover completamente esses compostos, sendo possível detectar baixas concentrações desses compostos em águas superficiais de diversos países. As concentrações de estrogênios em águas superficiais são geralmente da ordem de poucos ng/L, e suas frequências de detecção relativamente baixas, conforme pode ser observado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Concentrações médias de estrogênios em corpos hídricos.

Referência	Composto	Concentração (ng/L)
Kolpin <i>et al.</i> (2002)	E1	27
Murray <i>et al.</i> (2010)	E1	4
	E2	160
	EE2	73
Lapworth <i>et al.</i> (2012)	E1	9
	E2	31

Os efeitos adversos dos compostos estrogênicos sobre a biota foram relatados por diversos estudos em laboratório, para as concentrações desses compostos usualmente encontradas na no ambiente aquático. Aves, peixes, anfíbios e mamíferos aquáticos são os tipos de animais mais afetados, por serem os tipos de animais mais susceptíveis ao contato com águas contaminadas por perturbadores endócrinos (Mills e Chichester, 2005; Hutchinson e Pickford, 2002). Entretanto, ainda é necessário o desenvolvimento de indicadores e o estabelecimento de correlações dos efeitos observáveis para se obter uma ideia mais precisa sobre a toxicidade desses compostos *in situ*. Os principais efeitos dos estrogênios apontados pelos estudos de laboratório são feminilização de indivíduos do sexo masculino e desordens reprodutivas e hereditárias (Waring e Harris, 2005).

Em humanos, o consumo de 17 α -etinilestradiol foi relatado como insignificante, para as concentrações usualmente encontradas na água tratada (Christensen, 1998). Essas concentrações seriam de pequena magnitude quando comparadas à produção endógena de estrona por indivíduos masculinos. Wenzel *et al.* (2003) também consideraram de pequena significância os efeitos do 17 α -etinilestradiol, pois as concentrações

geralmente encontradas na água são da ordem de dez mil vezes menores que as empregadas como dose terapêutica em anticoncepcionais. Entretanto, os autores recomendaram que o contato de indivíduos em desenvolvimento com tais compostos (recém-nascidos, crianças e pré-púberes) seja evitado ou reduzido.

Wenzel *et al.* (2003) ainda fizeram considerações semelhantes para o 17 β -estradiol. A contribuição da ingestão de água tratada contendo estradiol (por um indivíduo adulto padrão) foi estimada em apenas 4% do total de E1 disponível em um indivíduo adulto do sexo masculino. Dessa forma, estimou-se como insignificante o efeito estrogênico decorrente do consumo de água contendo E1, sem, no entanto, realizarem-se testes dos possíveis efeitos toxicológicos causados por essa concentração.

Outros autores apontaram possíveis efeitos negativos sobre indivíduos humanos decorrentes do consumo continuado de água contendo perturbadores endócrinos. Dentre os efeitos deletérios prováveis estão: redução de fertilidade; aumento da incidência de câncer de testículos, próstata e mama; distúrbios de desenvolvimento e comportamentais (Waring e Harris, 2005). Percebe-se, portanto, que os efeitos sobre a saúde humana do consumo de água contendo estrogênios não estão claramente definidos e nem as vias que levariam a tais efeitos.

Resultante da controvérsia de conclusões acerca da presença de E1, E2 e EE2 e outros perturbadores endócrinos em águas de abastecimento, não estão estabelecidos valores máximos seguros de estrogênios em água tratada para consumo. A WHO, a USEPA e a CE incluíram esses compostos dentre os contaminantes prioritários e estudos de detecção/quantificação e toxicológicos estão sendo realizados para que se possa chegar a algum referencial para estabelecimento de padrões de potabilidade. No Brasil, nem a Portaria 518 (2004) nem a 2914 (2011) do Ministério da Saúde contemplam a presença de estrogênios em água potável, além de ser um tema pouco estudado nacionalmente.

Foram então escolhidos para o presente trabalho os três hormônios estrona, estradiol e etinilestradiol, pelos seus elevados potenciais estrogênicos e por serem encontrados em corpos hídricos superficiais, mesmo que em baixas concentrações.

3.1.3 – Bisfenol-A

Plastificantes são substâncias líquidas de grande aplicabilidade na indústria. Por suas características, esses compostos conferem propriedades mecânicas como flexibilidade e tenacidade aos materiais em que são empregados. O emprego de plastificantes pode ser verificado nos mais variados tipos de indústrias, como indústrias de tintas, equipamentos médicos, embalagens, material elétrico e de acabamento e indústria de materiais de PVC, dentre outros. Esses compostos são formados por reações de polimerização, empregando para isso diversos tipos de monômeros.

Um monômero de interesse na fabricação de plastificantes é o bisfenol-A (BFA), compostos quimicamente conhecido como [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano ou 4,4'-isopropilidenedifenol]. As aplicações mais comuns desse composto são na fabricação de resinas epóxi, plásticos de policarbonato e materiais anti-chamas. A Tabela 3.4 apresenta as principais características físico-químicas do BFA, enquanto a Figura 3.3 ilustra sua estrutura molecular.

Tabela 3.4 – Propriedades físico-químicas do BFA (modificado - Nghiem *et al.*, 2008).

Propriedades físico-químicas do bisfenol-A (modificado - Nghiem <i>et al.</i> , 2008)						
Massa Molecular (g/mol)	Largura molecular (nm)	Altura molecular (nm)	Comprimento molecular (nm)	Solubilidade em água (ng/L)	pKa	log Kow
228	0,383	0,587	1,068	129	10,1	3,32
pKa: constante de dissociação ácida log Kow: coeficiente de partição octanol/água						

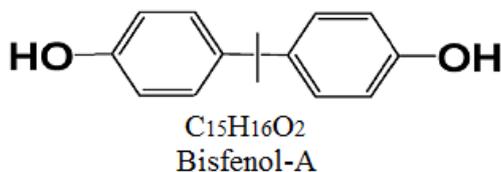


Figura 3.3 – Estrutura molecular do BFA (modificado – Sharma *et al.* 2009)

O bisfenol-A tem, nas duas últimas décadas, atraído a atenção e gerado preocupação no meio acadêmico e na sociedade. Decorrente das suas inúmeras aplicações, a demanda anual por BFA e seus derivados cresce aceleradamente ao redor do mundo (Jiao *et al.*, 2008). Entretanto, após sua primeira síntese em 1891, o BFA encontrou sua primeira possível utilização durante a década de 1930, como estrogênio para tratamento de distúrbios de gravidez (Vogel, 2009). Já na década de 1940 foi substituído pelo

dietilestilbestrol (DES) nesse tipo de tratamento, encontrando o BFA sua utilização na indústria de plásticos somente na década de 1950. Durante as décadas seguintes foi amplamente utilizado na indústria e no final da década de 1970 iniciaram-se estudos nos Estados Unidos sobre o potencial carcinogênico do BFA. Como desdobramento desses estudos, a USEPA e o FDA publicaram no final da década de 1980 a primeira recomendação de dose segura de BFA, de $50 \mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$. No início dos anos 1990, com a criação do conceito de perturbador endócrino, a segurança de exposição ao BFA foi novamente posta em questão.

Como ilustração da demanda por BFA ao redor do mundo, na Tabela 3.5 são exibidos dados sobre a capacidade produtiva do BFA em vários países, para o ano de 2008.

Tabela 3.5 – Capacidade global de produção de BFA (modificado – Jiao *et al.*, 2008)

País/região	Capacidade produtiva (10^3 toneladas/ano)	Participação (%)
Estados Unidos	1075	22,9
Taiwan	615	13,1
Japão	611	13
Alemanha	456	9,7
Holanda	410	8,7
Espanha	280	6
Coréia	260	5,5
Singapura	230	4,9
Bélgica	220	4,7
China Continental	167	3,6
Rússia	165	3,5
Tailândia	160	3,4
Brasil	27	0,6
Polônia	12	0,3
Tchecoslováquia	8,5	0,2
Total	4696,5	100 (sic)

O BFA é lançado no meio ambiente a partir das atividades antrópicas, atingindo água, solo, ar e até produtos alimentícios (Huang *et al.*, 2012). Para o meio aquático, as principais fontes de contaminação são as descargas de efluentes industriais e domésticos, além da contaminação por lixiviado de aterros sanitários. Segundo Sharma *et al.* (2009), o equilíbrio do BFA no ambiente aquático é realizado pela sua adsorção no sedimento e na matéria orgânica particulada, por meio de interações hidrofóbicas.

Dessa forma, as concentrações de BFA na massa d'água permanecem relativamente baixas, variando geralmente de 0,1 a 1 µg/L. Porém, na proximidades de zonas industriais, o BFA já foi encontrado em concentrações acima de 1 µg/L. A Tabela 3.6 ilustra as concentrações de BFA em rios de diversos países.

Os efeitos mais relatados decorrentes da exposição a esse contaminante são problemas reprodutivos e desordens de diferenciação sexual (EFSA, 2010). Staples *et al.* (2002) e Staples *et al.* (2008) realizaram ampla revisão de literatura sobre a toxicidade do BFA para as espécies aquáticas. Os autores apresentaram que é grande a dificuldade de apreciação dos efeitos ecotoxicológicos do BFA, pois são muitas as abordagens metodológicas que podem ser adotadas nos estudos ambientais. Assim, mesmo sendo verificados efeitos negativos do BFA sobre a biota, a extrapolação desses resultados é muitas vezes inviável ou imprecisa.

Tabela 3.6 – Concentração de BFA em rios de vários países (modificado – Huang *et al.*,2012).

Local	Concentração (ng/L)
Xangai, China	170-3520
Taiwan Sul	59-228
Bahia de Tóquio, Japão	500-900
Rio Canals, Estados Unidos	1,9-158
Rio Bayou, Estados Unidos	9-44,0
Rio Elbe, Alemanha	8,9-776
Sudeste Alemão	50-272
Granada, Espanha	52-219
Holanda	10-330
Portugal	70-4000

Até o presente momento, os estudos dos efeitos do BFA aplicáveis a seres humanos são limitados. Os estudos de toxicidade são conduzidos em modelos animais, geralmente ratos e coelhos. Nesses estudos, as abordagens utilizadas são a de dose letal e a de dose sem efeitos colaterais observáveis. Alguns dos efeitos tóxicos atribuídos ao BFA em seres humanos, análogos aos dos compostos estrogênicos, seriam câncer, além de desordens sexuais e reprodutivas (ANSES, 2011).

No Brasil ainda não há regulamentação para a concentração máxima de BFA na água para consumo humano. Nos Estados Unidos, a USEPA incluiu o BFA entre os

contaminantes de interesse no ano de 2010, não havendo ainda consenso sobre a dose diária de 50 µg/(kg*dia). Já a Comissão Europeia, no ano de 2004 com posterior revisão em 2011 (EFSA, 2011), manteve o limite de 50 µg/(kg*dia) de BFA como dose segura para consumo humano.

O monômero bisfenol-A, pela elevada concentração e frequência em que é encontrado em águas superficiais, foi selecionado para o presente estudo. Mesmo possuindo potencial estrogênico relativamente baixo, os fatores concentração/frequência elevam o risco sanitário da utilização de águas contendo esse contaminante.

3.2 – TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

3.2.1 – Tratamentos comumente empregados

Conforme abordado nas sessões anteriores, a água encontrada na natureza pode conter uma série de contaminantes (de origem natural ou antrópica), tornando-a imprópria para consumo sob a perspectiva de segurança sanitária. Para tornar a água adequada ao consumo, existem diversas técnicas e métodos de tratamento que podem ser empregados, por meio de processos em diferentes unidades. Segundo a NBR 12216 (1992), ao conjunto dessas unidades se dá o nome de estação de tratamento de água (ETA). A escolha de uma tecnologia específica deve levar em conta alguns fatores: custos, facilidade de operação e manutenção dos sistemas e a qualidade da água bruta. Esse último fator possui o maior peso, pois irá determinar qual tecnologia pode ser mais eficientemente empregada na produção de água segura ao consumo humano (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), as tecnologias de tratamento podem ser divididas em dois grupos: com coagulação química e sem coagulação química. Nas tecnologias com utilização de coagulação química são geralmente empregados sais metálicos, com objetivo de desestabilizar e agregar partículas presentes na água, facilitando sua remoção em processos posteriores. Dessa forma, o processo de tratamento é realizado via mecanismos físico-químicos. As tecnologias sem coagulação química são baseadas na filtração lenta, sendo esse tratamento dominado por mecanismos biológicos. Podem-se observar na Figura 3.4 as tecnologias de tratamentos mais utilizados na produção de água para consumo humano.

O tratamento convencional (ou ciclo completo) é empregado em vários países, e constitui o sistema mais robusto dentre os tratamentos usualmente empregados. No Brasil esse é atualmente o sistema mais utilizado no tratamento de água de abastecimento (IBGE, 2010). As exigências quanto à qualidade da água bruta são menores, quando comparado a outros sistemas de tratamento simplificados ou alternativos. O tratamento por ciclo completo é empregado com eficiência na remoção de sólidos suspensos (turbidez), cor verdadeira, patógenos e algas.

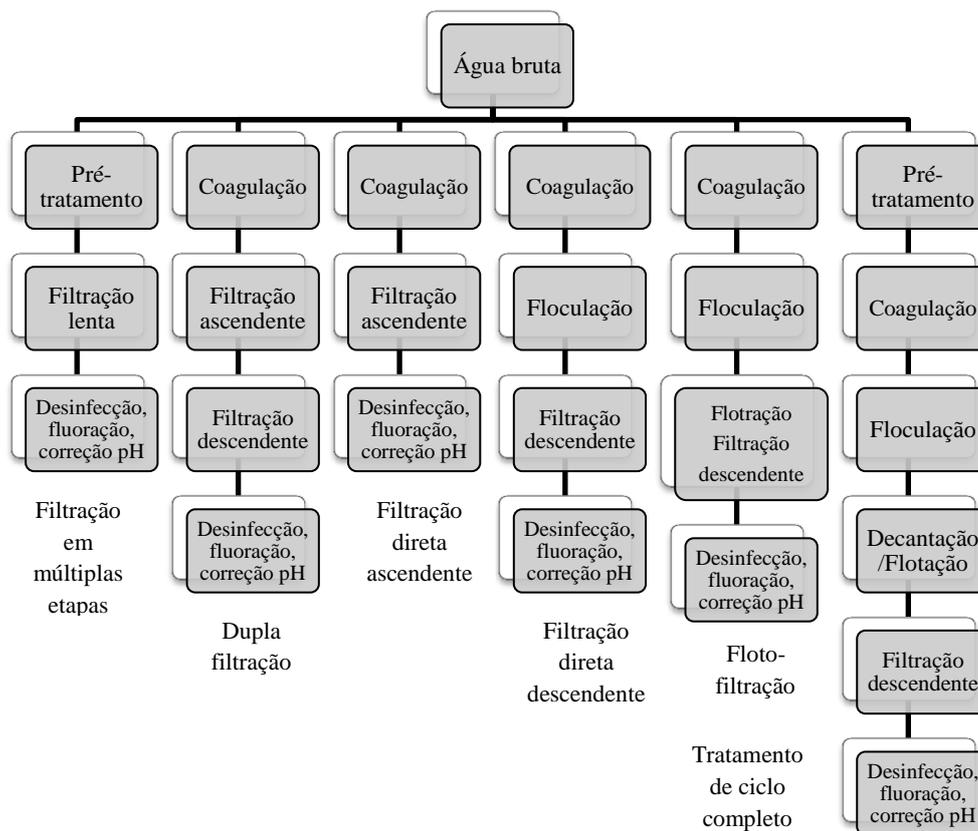


Figura 3.4 – Principais tecnologias para tratamento de água para consumo humano (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Apesar do bom desempenho na remoção dos parâmetros acima mencionados, esses sistemas apresentam baixa eficiência na remoção de poluentes orgânicos dissolvidos, como os contaminantes emergentes. Além disso, a adição de desinfetantes e oxidantes em diferentes etapas do tratamento pode gerar compostos ainda mais nocivos à saúde humana, pela formação de subprodutos tóxicos. Na Tabela 3.7 estão apresentadas experiências de diversos autores na remoção de contaminantes emergentes utilizando tratamentos convencionais.

Como é possível perceber a partir da Tabela 3.7, a remoção de hormônios pelos tratamentos convencionais é pequena e muito variável. Uma alternativa aos processos convencionais de tratamento de água são os processos de separação por membranas. Esses processos, apesar de muito exigentes em relação à qualidade da água afluyente, são capazes de produzir água de abastecimento de elevada qualidade, tanto no que se refere à remoção de microrganismos quanto poluentes emergentes.

Tabela 3.7 – Remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais.

Tecnologia	Escala	Tipo de contaminante	Substância	Remoção	Referência
Ciclo completo	Bancada	hormônios	E2, EE2	25% (ambas)	Westerhoff <i>et al.</i> (2005)
Pré + Ciclo completo	Real	hormônios	E2, EE2	>33%, >92%	Huerta-Fontela <i>et al.</i> (2011)
Coag+floc+dec	Bancada	Hormônios	E1,E2,EE2	15%-20%	Bodzek e Dudziak (2006b)
Coag+floc+FAD	Bancada	cianotoxina	MC-L extracelular	<20%	Teixeira <i>et al.</i> (2006)
Filtração areia	Real	cianotoxina	MC-L extracelular	14-18%	Himberg <i>et al.</i> (1989)
Dupla Filtração	Piloto	cianotoxina	MC-L extracelular	<27%	Kuroda (2006)
E2: 17 β -estradiol EE2: 17 α -etinilestradiol Coag: coagulação Floc: floculação Dec: decantação FAD: flotação por ar dissolvido Pré: pré-cloração MC-L: microcistina-L					

3.2.2 – Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) foram introduzidos no saneamento a partir da década de 1950, em projetos de dessalinização de água marinha. Nos anos 1970, esses processos se consolidaram na indústria (principalmente a química) como substitutos aos processos clássicos de separação (destilação, filtração, centrifugação, dentre outros). Posteriormente, a melhor compreensão dos mecanismos de separação e a evolução dos processos de fabricação das membranas (Van der Bruggen *et al.*, 1999). A obtenção de maiores fluxos permeados, menores pressões de operação e maior seletividade na remoção de compostos popularizaram os PSM inclusive no campo do saneamento ambiental.

Nos anos 90 foram lançadas as membranas de microfiltração e ultrafiltração (membranas de baixa pressão) para o mercado do saneamento (Schneider e Tsutiya,

2001). Em alguns países já se utilizam sistemas de tratamento de água para abastecimento empregando membranas, desempenhando processos como: abrandamento de águas duras, remoção microbiológica e remoção de contaminantes traços (pesticidas, metais, dentre outros). Algumas vantagens do emprego dos PSM são os seguintes (Schneider e Tsutiya, 2001):

- redução no consumo de energia, pois a separação dos compostos se dá sem mudança de fase;
- diminuição do uso de produtos químicos no tratamento (alcalinizantes, acidificantes, coagulantes e polieletrólitos);
- alta qualidade da água produzida, facilitando o atendimento às legislações locais de qualidade da água, cada vez mais restritivas;
- facilidade de ampliação dos sistemas, pelo fato de serem sistemas modulares.

Os processos de separação por membranas também possuem várias aplicações no tratamento de efluentes, reúso de águas e tratamento de águas para recarga de aquíferos. Esses variados usos dão uma ideia da ampla aplicabilidade dos PSM no campo do saneamento ambiental.

3.2.2.1 – Tipos e características das membranas

De uma maneira geral, uma 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 (Habert *et al.*, 2006). O funcionamento da membrana é de barreira seletiva, não ocorrendo transformações químicas e/ou biológicas durante a operação de separação. O esquema geral de funcionamento das membranas é mostrado na Figura 3.5.

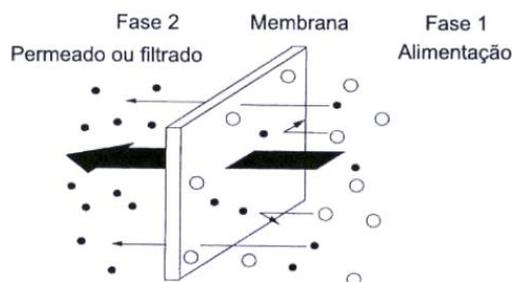


Figura 3.5 – Funcionamento simplificado de uma membrana (modificado - Aptel e Buckley, 1996).

Em relação à morfologia, as membranas podem ser classificadas em duas categorias principais: densas e porosas. A utilização de um ou outro tipo de membrana é definida principalmente pelo objetivo do tratamento. As membranas densas e porosas podem ainda ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas. A classificação das membranas quanto à morfologia é sistematizada na Figura 3.6.

A classificação das membranas em porosas ou abertas refere-se à sua porosidade superficial. Membranas porosas são aquelas com poros (ou aberturas) distribuídos de maneira discreta sobre a superfície da membrana, enquanto as membranas densas são aquelas em que se considera não haver porosidade discreta em sua superfície. É importante salientar que a depender dessas características, alguns mecanismos de transporte de massa através da membrana predominam sobre os outros mecanismos possíveis (Aptel e Buckley, 1996).

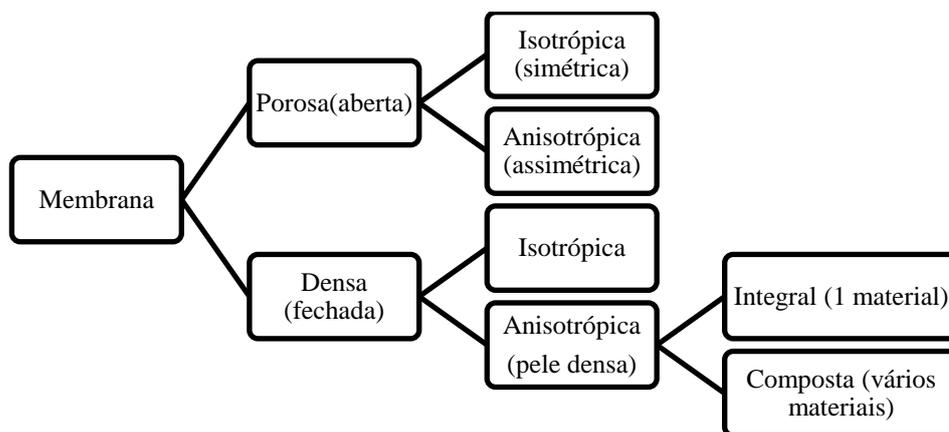


Figura 3.6 – Classificação das membranas quanto à morfologia (modificado - Habert *et al.*,2006).

Para as membranas porosas, predominam os mecanismos de transporte convectivos, sendo relevantes os parâmetros de distribuição de tamanhos dos poros, porosidade superficial e espessura da membrana. Já para as membranas densas, as características físico-químicas do polímero e das substâncias a serem retidas têm maior relevância, predominando os mecanismos de transporte do tipo difusivos e eletrostáticos (Bellona *et al.*, 2004).

Isotropia ou anisotropia referem-se às características da seção transversal da membrana ao longo de sua espessura. Membranas isotrópicas (simétricas) possuem a mesma seção transversal dos poros ao longo de sua espessura, enquanto as membranas anisotrópicas possuem variação longitudinal do poro, indo de menor (próxima à interface com a

solução) para maior (próximo ao permeado). Ademais, uma membrana integral é aquela constituída por um único material, ao passo que as membranas compostas possuem a camada superficial (pele) assentada sobre uma camada de suporte mais porosa constituída por outro material.

Para a produção de membranas sintéticas são empregados materiais orgânicos e inorgânicos. Os materiais orgânicos são fundamentalmente poliméricos, enquanto os materiais inorgânicos podem ser dos tipos metálicos ou cerâmicos. A seguir é feita uma descrição básica sobre cada um desses materiais:

- poliméricos: materiais mais comuns na fabricação de membranas, são obtidos pela união de “n” estruturas básicas (monômeros), formando os polímeros. Possuem geralmente massa molar acima de 20000 Daltons e elevada força intermolecular, proporcionando coesão e boas propriedades mecânicas. Exemplos de materiais poliméricos são o acetato de celulose, poli(sulfona) e poli(acrilonitrila).
- metálicos: possuem boa resistência mecânica, condutividade e plasticidade, graças às forças moleculares do tipo metálica. Alguns metais têm afinidade por hidrogênio e oxigênio, apresentando alta difusividade, sendo assim empregados na construção de membranas densas. Os metais mais utilizados são: paládio, molibdênio e prata; puros ou formando ligas com outros metais.
- cerâmicos: compostos muito úteis quando o meio apresenta elevada temperatura ou agressividade. Suas características permitem preparo de membranas com porosidade bem controlada, utilizando-se principalmente óxidos de silício, alumínio e titânio.

A escolha da disposição da membrana envolve vários aspectos, dentre eles: custos, facilidade de colmatação, tipo de lavagem empregada e espaço físico disponível para o sistema. As membranas em escala real nunca são utilizadas em forma plana (formato de disco), pois essa opção acarretaria em elevado custo (demanda de área de instalação) e baixa resistência mecânica (facilidade de ruptura). Assim sendo, é feita a opção por membranas que maximizem a área superficial por unidade de volume, resultando em módulos compactos. Esses módulos são divididos em duas categorias principais: módulos tubulares e módulos laminares.

Os módulos tubulares podem ser compostos por três tipos diferentes de membranas: membranas tubulares, capilares ou fibra oca (hollow fiber). Já os módulos laminares são compostos por membranas planas, enroladas em espiral (*spiral wound*) ou superpostas (*pillow-shaped*). Os diferentes formatos de membrana são resumidos a seguir:

- Membranas tubulares: são compostas pela membrana (disposta semelhante à uma colmeia) e por um material de suporte, ocorrendo o fluxo de dentro pra fora. O diâmetro usual fica entre 5-10 mm, e pela elevada dimensão da seção, o fenômeno de entupimento (*plugging*) é muito baixo, assim como a área por unidade de volume.
- Membranas capilares: são membranas seletivas, utilizando fluxo dentro-fora ou fora-dentro, com diâmetro menor que o das membranas tubulares (entre 0,5 e 5 mm geralmente). Desse modo, o fenômeno de entupimento é mais frequente, mas é possível obter sistemas ainda mais compactos.
- Membranas de fibra oca: possuem diâmetro ainda menor (da ordem de 0,1 μm), e por isso são extremamente suscetíveis ao fenômeno de entupimento. São membranas muito exigentes em relação à solução em tratamento, devendo haver ausência de sólidos suspensos ou qualquer outra material de grandes dimensões. Com estas membranas é possível obter sistemas extremamente compactos, geralmente de nanofiltração e osmose inversa.
- Membranas planas superpostas (*pillow-shaped*): são membranas em forma de placas planas, dispostas duas a duas separadas por um material de suporte. Os conjuntos de membranas são dispostos dentro de um módulo, separadas por uma distância que vai depender de características como sólidos dissolvidos presentes na solução de alimentação. O fluxo é feito de fora para dentro, sendo o permeado recolhido no espaço entre os conjuntos de membranas.
- Membranas planas em espiral (*spiral wound*): são membranas compostas por duas camadas, separadas por uma camada de coletor de permeado, sendo esse invólucro de membranas posicionado ao redor de um coletor central de permeado. Esse é um sistema de alta compactidade, sendo a preferência em aplicações de nanofiltração e osmose inversa para tratamento de água de abastecimento. Na Figura 3.7 é apresentado um sistema em espiral, tipo de módulo que será simulado na presente dissertação.

Os PSM, por serem processos de transporte ativos, necessitam de energia externa para que se realize o transporte e, conseqüentemente, a separação de fases e/ou solutos. Empregam-se então gradientes de energia entre as duas faces da membrana para que haja a separação, migrando uma ou mais fases através da membrana (lado de menor potencial) e permanecendo uma ou mais fases na face em contato com a solução (lado de maior potencial). Os PSM empregando gradientes de pressão, por serem os mais empregados no tratamento de água para consumo, serão os mais explorados a seguir.

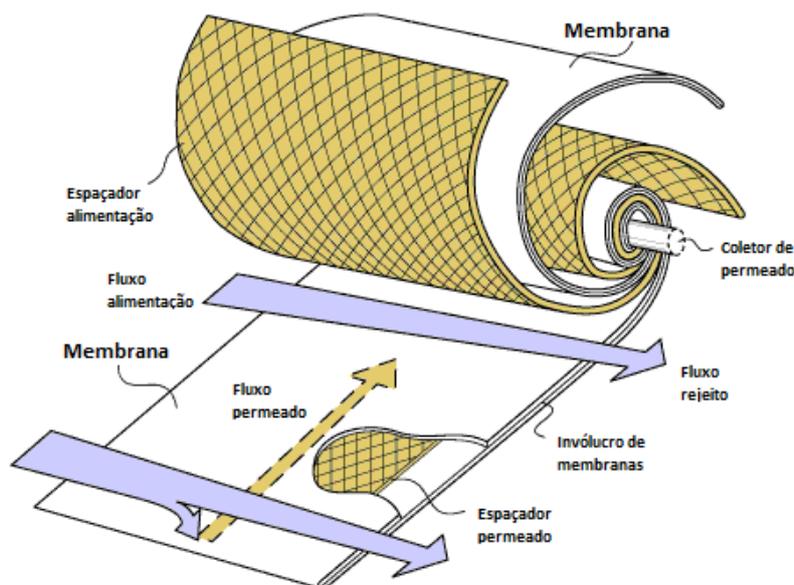


Figura 3.7 – Sistema de membrana em espiral (modificado – MTR Inc.)

3.2.2.2 – Processos de separação por membranas empregando gradientes de pressão

Os processos de separação por membranas são empregados na separação de soluções e suspensões diversas. Dessa forma, dependendo das características dos solutos ou dos sólidos presentes, empregam-se diferentes forças motrizes (como diferença de potencial elétrico e gradientes – térmicos, pressão ou concentração -) e membranas diferenciadas para atingir os objetivos desejados na separação. Os processos que utilizam gradiente de pressão como força motriz no tratamento de água são os seguintes: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Esses processos empregam respectivamente membranas cada vez mais fechadas, possuindo potencial para remover compostos e substâncias com massas e dimensões progressivamente menores. Entretanto, o gradiente de pressão cresce inversamente à redução dos poros, devendo ser bastante elevado para obtenção de fluxos de permeado razoáveis (ou viáveis) nas membranas mais densas. Os vários tipos de PSM empregando gradientes de pressão e seus potenciais de remoção de substâncias são apresentados na Tabela 3.8.

Os processos de separação mostrados na Tabela 3.8 podem ser divididos em duas categorias, conforme o gradiente de pressão empregado: membranas de baixa pressão e membranas de alta pressão. No grupo de membranas de baixa pressão estão as de MF (0,3 MPa ou 3 atm) e as de UF (entre 0,2 e 1 Mpa – 2 a 10 atm). Já na categoria de alta pressão estão as membranas de NF (acima de 1 MPa) e as de OI (a pressão de trabalho depende da tensão osmótica da solução; da ordem de 2,5 Mpa para dessalinização de água marinha).

As membranas de nanofiltração são capazes de remover compostos de dimensões na faixa da maioria dos micropoluentes orgânicos, operando em menores pressões com maior obtenção de maior fluxo permeado, quando comparadas às membranas de osmose inversa (Bellona e Drewes, 2007). Por essas características, as membranas de NF são bastante atrativas ao tratamento de águas para abastecimento, sendo exploradas com maiores detalhes na sessão a seguir.

Tabela 3.8 – Tipos de PSM e potencial de remoção de substâncias (Habert *et al.* 2006; Mierzwa, 2006).

Tipo de filtração	Tamanho do Poro (µm)	Compostos removidos
Microfiltração (MF)	0,1 - 5	Partículas, sedimentos, bactérias, protozoários, algas
Ultrafiltração (UF)	0,001 - 0,1	Pequenos colóides, vírus, macromoléculas
Nanofiltração (NF)	<0,001	Matéria orgânica dissolvida, moléculas de médio PM, íons bivalentes
Osmose Inversa (OI)	<0,001	Íons monovalentes, moléculas de baixo PM

3.2.2.3 – Membranas de nanofiltração

As membranas de nanofiltração podem ser vistas como membranas abertas de osmose inversa, operando basicamente sob os mesmos mecanismos de transporte, mas sob pressões menores (Goncharuk *et al.*, 2011). A nanofiltração é geralmente empregada na remoção de íons bivalentes (como Ca e Mg, causadores de dureza), metais pesados e micropoluentes orgânicos. O diâmetro nominal dos poros é inferior a 1 nm, e se

comparado às dimensões dos compostos apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.4, percebe-se que esse valor de diâmetro só não é superior aos comprimentos das moléculas estudadas. Dessa forma, em uma primeira avaliação, não seria esperada retenção desses perturbadores endócrinos baseando-se exclusivamente em retenção estérica (física). Essas membranas são também comercialmente caracterizadas pela sua massa molecular de corte (MWCO, em inglês), expresso em Daltons, ou pela rejeição de sais, em porcentagem. Valores típicos de massa molecular de compostos retidos por membranas de nanofiltração estão entre 200 e 1000 Daltons, retendo moléculas de média massa molecular e alguns sais inorgânicos.

Para PSM que utilizam gradientes de pressão como força de transporte, o fluxo permeado é uma função da diferença de pressão aplicada entre as faces da membrana, conforme a Equação 3.1 (Schäfer *et al*, 2005):

$$Jw = A \nabla p, \quad \text{Equação 3.1}$$

sendo:

Jw : fluxo de permeado através da membrana $\left[\frac{L^3}{L^2 * T} \right]$;

A : constante que depende da membrana utilizada e da solução (relacionada à permeabilidade da água ou seu inverso, a resistência) $\left[\frac{L^3}{F * T} \right]$;

∇p : gradiente de pressão utilizado $\left[\frac{F}{L^2} \right]$.

De acordo com a Equação 3.1, no caso de solvente puro e efeitos de compactação da membrana desprezíveis, o fluxo permeado é linearmente proporcional à pressão e, dessa forma, a inclinação da reta representando essa relação indica a permeabilidade da membrana. A compactação da membrana tem efeito de redução do fluxo de permeado, sendo esse efeito mais acentuado nas membranas porosas (micro e ultrafiltração).

O processo de separação por membranas pode ser realizado de duas maneiras distintas: fluxo frontal (convencional) ou fluxo tangencial. A operação com fluxo frontal é do tipo transiente, sendo o fluxo permeado decrescente ao longo do tempo, enquanto a operação com fluxo tangencial atinge um fluxo permeado que se mantém ao longo do tempo. A redução do fluxo permeado devido ao acúmulo de soluto retido pela membrana gera os

fenômenos de polarização de concentração, incrustação por matéria orgânica/inorgânica (*fouling*) e incrustação biológica (*biofouling*).

A polarização de concentração é inerente ao PSM, devido à utilização de uma barreira seletiva. Desse modo, haverá aumento na concentração de soluto retido, aumentando a densidade superficial de cargas na membrana em contato com a solução. Esse aumento de concentração próximo à membrana gera um processo difusivo no sentido do soluto retornar à solução, além do aumento da resistência ao fluxo permeado. Na operação frontal, a tendência é sempre haver aumento da concentração perto da membrana, caracterizando operação transiente, ao passo que na operação tangencial há um equilíbrio entre concentração, difusão e arrasto da solução, sendo possível, após estabelecimento do equilíbrio, operar a membrana em regime aproximadamente permanente em relação às concentrações de solutos.

Além do fenômeno de polarização, as membranas também sofrem o processo de deposição, causando alterações parcialmente ou totalmente irreversíveis na membrana, com redução do fluxo permeado e variação na rejeição de solutos. Os depósitos de compostos orgânicos e inorgânicos são gerados por interações físico-químicas entre solutos e membrana, bloqueando os poros e depositando materiais na superfície da membrana (devido ao limite de solubilidade). A formação de biofilme é resultado do desenvolvimento de microrganismos na superfície da membrana, sendo mais pronunciada quando a água possui elevada quantidade de matéria orgânica ou microrganismos.

Os fenômenos acima citados (polarização e incrustação) resultam em aumento da resistência à transferência de massa através da membrana. Assim a Equação 3.1 pode ser reescrita na forma apresentada na Equação 3.2:

$$Jw = \left(\frac{1}{\eta * R_t} \right) * \Delta p, \quad \text{Equação 3.2}$$

onde:

η : viscosidade da solução permeada $\left[\frac{F * T}{L^2} \right]$;

R_t : resistência total à transferência de massa $\left[\frac{L^2}{L^3} \right]$;

Δp : gradiente de pressão aplicado sobre a membrana $\left[\frac{F}{L^2} \right]$.

Adaptando-se o modelo apresentado acima (desenvolvido para membranas porosas) para membranas osmóticas (densas), tem-se:

$$J_w = \left(\frac{1}{\mu * R_m} \right) * (\Delta p - \Delta \pi), \quad \text{Equação 3.3}$$

onde:

R_m : resistência da membrana ao transporte de massa $\left[\frac{L^2}{L^3} \right]$;

μ : viscosidade do solvente puro $\left[\frac{F * T}{L^2} \right]$;

$(\Delta p - \Delta \pi)$: pressão efetiva aplicada sobre a membrana $\left[\frac{F}{L^2} \right]$.

As Equações 3.1 a 3.3 descrevem a transferência apenas do solvente através da membrana, útil para estimativas do fluxo permeado (produção) de uma membrana. Entretanto, há também interesse na transferência do soluto através da membrana, pois o processo é utilizado como meio de remoção de solutos indesejáveis no tratamento de água. Como já discutido anteriormente, os solutos são transportados através da membrana por difusão e convecção. Assim, conforme, a Equação 3.4 descreve o transporte de solutos através de membranas, considerando esses dois mecanismos de transporte.

$$J_s = (K_s * \Delta c) + (K_c * c_b * J_w), \quad \text{Equação 3.4}$$

onde:

J_s = fluxo de soluto através da membrana $\left[\frac{M}{T} \right]$;

K_s = coeficiente de transferência do soluto através da membrana $\left[\frac{L^3}{T} \right]$,

Δc = gradiente de concentração nas faces da membrana $\left[\frac{M}{L^3} \right]$;

K_c = coeficiente de transporte convectivo $[\]$;

c_b = média simples da concentração da alimentação e do concentrado $\left[\frac{M}{L^3} \right]$;

J_w = fluxo de solvente (água) $\left[\frac{L^3}{T} \right]$.

A Equação 3.4 é uma equação simplificada utilizada em modelos preditivos de transporte/rejeição de solutos por membranas no tratamento de água. Vale ressaltar que essa é uma equação com muitas limitações; estão disponíveis outras equações mais completas (e complexas) para formulação de modelos de transporte de solutos. Vários pesquisadores têm buscado gerar modelos matemáticos preditivos da rejeição de solutos por membranas (Cornelissen *et al.*, 2005; Yangali-Quintanilla *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2007b; Verliefde *et al.*, 2009), além de modelos para previsão do desenvolvimento do *fouling* em membranas, visando à otimização do período/frequência de lavagem e/ou parâmetros operacionais (Chellam e Shetty, 2003; Rabie *et al.*, 2001). A modelagem matemática de sistemas de membranas para tratamento de água está fora do escopo do presente trabalho, sendo dada ênfase aos mecanismos de rejeição de solutos por membranas de nanofiltração.

3.2.2.4 – Rejeição de solutos por membranas de nanofiltração

A rejeição de solutos, também chamada de remoção ou retenção, é uma medida comparativa entre a concentração de uma substância no permeado com sua concentração no fluxo de alimentação do sistema. Essa relação é mostrada na Equação 3.5:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) * 100\%, \quad \text{Equação 3.5}$$

onde:

R = rejeição do sistema, em %;

C_p = concentração do soluto no permeado $\left[\frac{M}{L^3}\right]$;

C_a = concentração do soluto na alimentação $\left[\frac{M}{L^3}\right]$.

Segundo Bellona *et al.* (2004), a rejeição de solutos orgânicos por membranas é resultado de uma interação complexa entre retenção física (peneiramento), interações eletrostáticas, efeitos do solvente (matriz) sobre a membrana e propriedades da membrana e dos solutos. Os mecanismos de retenção física são bem compreendidos, entretanto os demais permanecem mal explicados ou com observações divergentes entre pesquisadores. A seguir são feitas considerações sobre os parâmetros que influenciam

na rejeição dos solutos tanto por parte das membranas e dos sistemas de nanofiltração como por parte da solução filtrada.

As membranas de nanofiltração apresentam grande variedade de propriedades em função dos materiais que compõe suas camadas. As variações mais notáveis entre essas propriedades são a distribuição média dos poros, massa molecular de corte e rejeição a sais (NaCl, MgSO₄, dentre outros). Para os solutos orgânicos, são de interesse principal as variações de geometria e massa molecular, grau de ionização e hidrofobicidade/hidrofiliçadade. A Tabela 3.9 apresenta os principais parâmetros da membrana e dos solutos e um resumo de seus efeitos sobre a rejeição.

Além dos parâmetros das membranas e dos solutos, também são de interesse para os estudos de rejeição de solutos orgânicos a matriz da solução e os parâmetros operacionais. Esses dois fatores e seus efeitos sobre a rejeição são brevemente descritos na Tabela 3.10.

3.2.2.5 – Aspectos operacionais da nanofiltração aplicada ao tratamento de água

Os sistemas de tratamento de água utilizando nanofiltração são geralmente pré-fabricados, devendo-se consultar os catálogos de fabricantes para encontrar o sistema que mais se adeque às necessidades. Os sistemas são geralmente constituídos por três etapas distintas: pré-tratamento, nanofiltração e pós-tratamento.

No pré-tratamento são removidos os materiais de maior dimensão, utilizando-se, por exemplo, um sistema de membranas de micro ou ultrafiltração, para que a água chegue com qualidade compatível àquela exigida para o funcionamento adequado do módulo de nanofiltração. Podem-se ainda utilizar com sucesso sistemas de pré-tratamento sem utilização de membranas, conforme empregados pelos seguintes estudos em escala de bancada: coagulação química/decantação (Bodzek e Dudziak, 2006a), coagulação/flotação por ar dissolvido (Teixeira e Rosa, 2006), coagulação/flotofiltração (Dixon *et al.*, 2011).

Tabela 3.9 – Características da membrana e soluto e seus efeitos sobre a rejeição.

Membranas		Soluto	
Parâmetro	Característica	Parâmetro	Característica
Ângulo de contato	É uma medida da hidrofobicidade da membrana. Quanto maior, mais hidrofóbica; quanto menor, mais hidrofílica.	pKa - logaritmo da constante de dissociação ácida	Medida da facilidade da molécula em doar prótons. Quando esse valor se iguala ao pH da solução, há equilíbrio entre espécies ácidas e básicas. Valores de pH elevados aumentam a ionização negativa, aumentando as interações eletrostáticas com membranas negativas, elevando a rejeição.
Massa molecular de corte	É a massa da molécula rejeitada em 90% pela membrana (Van der Bruggen <i>et al.</i> , 1999). Esse parâmetro é uma estimativa grosseira, pois é fortemente influenciado por outras características da membrana e soluto.		
Diâmetro médio dos poros e rugosidade média da membrana	São responsáveis pelo efeito de peneiramento e seletividade dos solutos. Alta rugosidade e grande diâmetro reduzem a rejeição. Ambos são afetados pela pressão de operação e pH.	log Kow - coeficiente de partição octanol-água	Comparação da concentração de um soluto em fases imiscíveis de octanol e água. É uma medida da hidrofobicidade de um composto. O log D leva em consideração as partes ionizável e neutra, sendo dependente do pH.
Potencial zeta	Valor referente à carga superficial da membrana, para um determinado valor de pH. Responsável pelas interações eletrostáticas com solutos iônicos.		
Rejeição de sais (NaCl e MgSO ₄)	Na maioria dos casos é uma estimativa grosseira do potencial de rejeição de solutos pela membrana.	Massa e geometria moleculares	São parâmetros úteis quando a remoção é governada por peneiramento, sendo encontradas boas correlações. O momento de dipolo da molécula pode interferir nas correlações entre remoção e geometria.

Tabela 3.10 – Características e efeitos dos parâmetros operacionais e matriz da solução na rejeição de compostos orgânicos.

Parâmetros operacionais		Matriz da solução	
Parâmetro	Características	Parâmetro	Características
Velocidade tangencial	Velocidade do fluxo sobre a membrana. Tem efeito positivo sobre a rejeição por diminuir o <i>fouling</i> e a concentração de polarização	Força iônica	Concentração de íons na solução. Força iônica elevada altera a geometria do soluto, além de agir sobre o diâmetro efetivo dos poros da membrana.
Recuperação	Relação entre a vazão afluyente e o fluxo permeado. O aumento da recuperação tem efeito negativo sobre a rejeição.	Matéria orgânica	Principal responsável pelo <i>biofouling</i> . Pode aumentar as interações eletrostáticas e a adsorção de compostos hidrofóbicos.
Pressão sobre a membrana	Diferencial de pressão aplicado sobre as faces da membrana. Pressões elevadas causam compactação na membrana, além de diminuir a rejeição.	Íons bivalentes (Ca e Mg)	Causam concentração de cargas sobre membranas negativas, reduzindo a rejeição de compostos iônicos também negativos.

A nanofiltração, como os demais PSM, se caracterizam pela existência de três fluxos: alimentação, permeado e concentrado. O fluxo de alimentação é proveniente de uma etapa de pré-tratamento; o permeado é o fluxo de solução purificada (filtrada) e o concentrado é o fluxo contendo água e solutos rejeitados pela membrana. Os fluxos de alimentação e permeado são relacionados por meio do índice de recuperação, expresso (em porcentagem) pelo quociente entre o fluxo permeado e o fluxo de alimentação. Essa relação pode ser observada na Equação 3.6, conforme apresentado por USEPA (2005). Sistemas de nanofiltração operando com fluxo tangencial possuirão sempre recuperação inferior a 100%, implicando em perdas de água em maior ou menor escala.

$$r = \left(\frac{Q_p}{Q_a} \right) * 100\% \quad \text{Equação 3.6}$$

onde:

r = recuperação do módulo de membrana [%];

Q_p = fluxo permeado produzido pelo módulo de membrana $\left[\frac{L^3}{T} \right]$;

Q_a = fluxo de alimentação afluente ao módulo de membrana $\left[\frac{L^3}{T} \right]$

O concentrado é o resíduo gerado pela acumulação de soluto e água não permeada através membrana. Como discutido anteriormente, a rejeição de solutos e a recuperação do sistema se comportam de forma inversa. Sendo assim, os sistemas em escala real devem possuir uma relação de compromisso entre recuperação (produção de permeado) e rejeição (remoção de contaminantes), levando em conta também os limites operacionais. Uma das estratégias para contornar essa dificuldade é a adoção de arranjos de módulos, estando um exemplo de arranjo mostrado na Figura 3.8. Esse tipo de projeto busca proporcionar índices de recuperação mais elevados, devido à alimentação de módulos posteriores com o fluxo de concentrado de módulos anteriores, obtendo um índice de recuperação global mais elevado.

Bartels *et al.* (2008) relatam fluxos permeados entre 20,7 (vazão de 151.000 m³/dia) e 22 L·m⁻²·h⁻¹ (vazão de 40.000 m³/dia), com recuperações de 85%, em duas estações de nanofiltração de tratamento de água para abastecimento, localizadas respectivamente em Boca Raton e Deerfield Beach, na Flórida, Estados Unidos. A maior estação de nanofiltração em operação, na data dessa dissertação, é a estação de tratamento de água

de Méry-sur-Oise, localizada em Île-de-France, França. A estação é capaz de tratar 340.000 m³/dia de água, sendo até 140.000 m³/dia tratados pela linha que emprega nanofiltração. Essa estação fornece água para uma população de aproximadamente 800 mil habitantes (França, SEDIF).

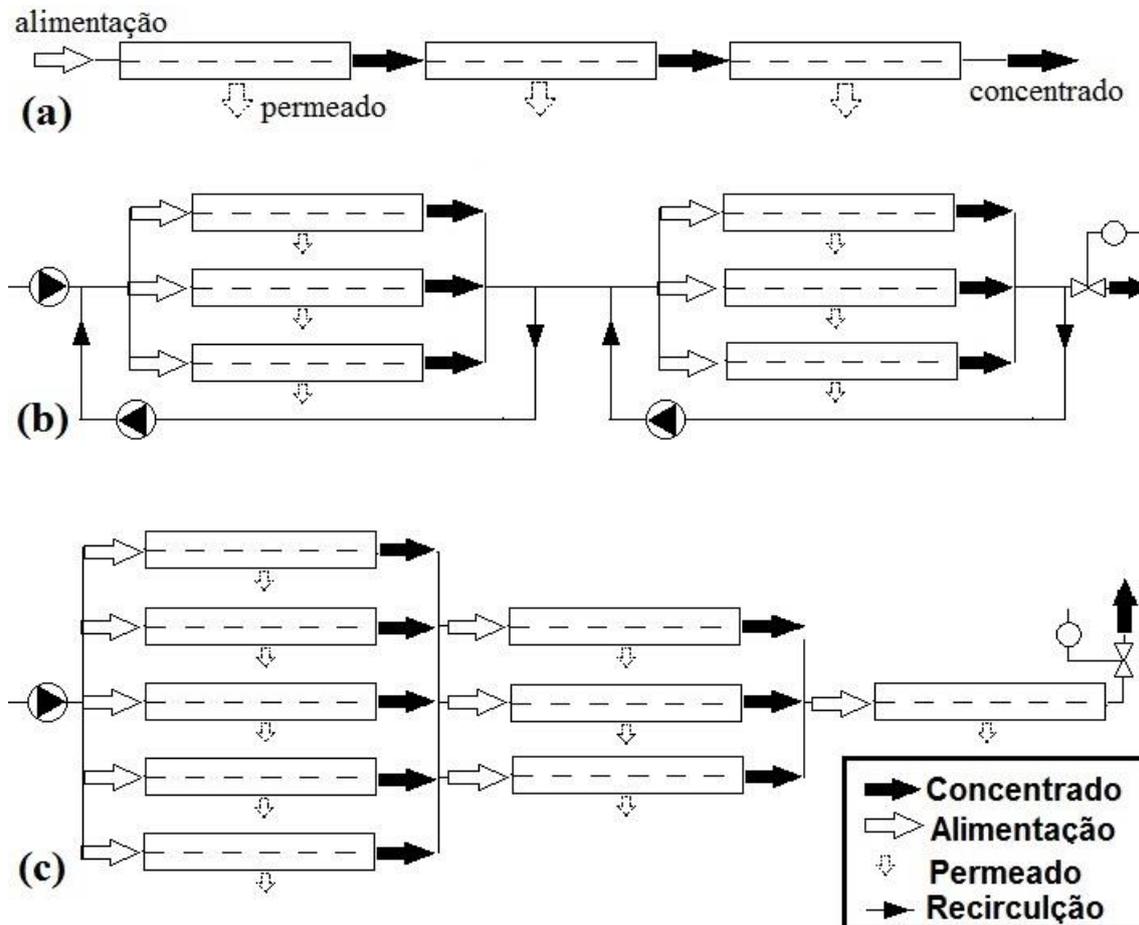


Figura 3.8 – Arranjos de módulos de membranas (a) série, (b) paralelos em série e (c) cascata afunilada (modificado – Schäfer *et al.*, 2005).

A operação de ETAs empregando membranas envolve a retenção (rejeição) de compostos pela membrana, crescendo ao longo do tempo a quantidade de solutos ali retidos. O incremento da quantidade de solutos sobre a membrana provoca uma série de inconvenientes, como elevação da pressão operacional para manutenção do fluxo permeado, danos à superfície da membrana, redução da rejeição de solutos e transpasse dos solutos retidos ao longo do tempo. Portanto, periodicamente é realizada a limpeza da membrana, visando à redução desses efeitos e à recuperação do desempenho inicial da membrana.

A limpeza das membranas pode ser realizada de diferentes maneiras. Um dos métodos é a retrolavagem (*backflushing*), onde há inversão do fluxo durante um curto período de tempo e bombeamento da água permeada por outro circuito. Esse processo, no entanto, não é aplicável aos sistemas utilizando membranas de NF ou OI. Uma segunda e mais comum opção é a utilização de produtos químicos: ácido, bases ou surfactantes. A escolha do agente de limpeza deve levar em conta o material da membrana (tolerância a agente químicos) e tipo de interação entre a membrana e soluto, além de fatores como temperatura, tempo de limpeza, pH, pressão e fluxo (Liikanen *et al.*, 2002). A limpeza de membranas não será objeto de avaliação no presente trabalho, portanto não será aprofundada no restante do texto.

Um dos grandes interesses no emprego de membranas para o tratamento de água é a capacidade de remoção de compostos alvo, determinada por uma interação complexa entre características das membranas e da solução e os parâmetros operacionais adotados. A seguir são apresentados estudos em que foi empregada a nanofiltração em escala de bancada para remoção dos perturbadores endócrinos E1, E2, EE2 e BFA. São abordados os principais parâmetros operacionais, materiais e métodos, além dos resultados obtidos, buscando-se o estado da arte sobre o tema.

3.3 – REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES UTILIZANDO NANOFILTRAÇÃO

3.3.1 – Remoção de estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2) por nanofiltração

Os estudos sobre remoção dos perturbadores endócrinos estradiol, etinilestradiol e estrona são relativamente numerosos. Foram então selecionados alguns estudos para revisão no presente trabalho, contemplando principalmente as variações na rejeição desses compostos causadas por: matéria orgânica, íons de cálcio, parâmetros operacionais e valor do pH. Buscou-se também salientar os mecanismos de rejeição atuantes em cada situação e a extensão de seus efeitos. Por se tratar de vários estudos, os principais dados estão agrupados na Tabela 3.11, enquanto as principais observações e conclusões dos autores desses estudos são discutidas a seguir. Vale a ressalva de que todos os estudos revisados foram realizados em escala de bancada, da mesma forma que os experimentos do presente trabalho.

McCallum *et al.* (2008) estudaram a contribuição da adsorção na rejeição total de estradiol (E2) por uma membrana de nanofiltração composta (NF-270). Foi também estudada a influência de parâmetros operacionais (pressão/fluxo e pH) e adsorção de matéria orgânica sobre a rejeição do E2. Foi verificado que a adsorção apresenta grande contribuição na rejeição de E2 durante a fase transiente de separação e que a maior parte da adsorção ocorre na camada suporte da membrana. Diferentes combinações de pressão/fluxo permeado não apresentaram interferência sobre o valor de rejeição, sendo obtidos os mesmos valores finais. Quando se aumentou a pressão/fluxo permeado, apenas se obteve mais rapidamente o equilíbrio entre E2 e membrana. O aumento do valor de pH acima do pKa do E2 causou redução na adsorção desse composto na membrana. Foi então favorecido o mecanismo de rejeição eletrostática, obtendo-se maiores valores de rejeição quando comparados aos valores obtidos com pH neutro. A matéria orgânica (MO) proporcionou aumento de aproximadamente 10% sobre a rejeição. De fato, houve redução da adsorção de E2 na membrana, pois os sítios adsorptivos foram ocupados pela MO, que também causou bloqueio dos poros superficiais da membrana. A retenção e adsorção de E2 passaram a ocorrer, então, na camada de MO depositada sobre a membrana que também foi responsável pela redução do fluxo de permeado em aproximadamente 25%.

A comparação entre alternativas de tratamento para remoção de alguns hormônios, incluindo duas membranas distintas de nanofiltração, foi realizada por Bodzek e Dudziak (2006a). Utilizou-se mistura de 6 compostos estrogênicos misturados para se avaliar seus valores de remoção por: coagulação, nanofiltração, coagulação seguida de nanofiltração, adsorção em carvão ativado granular e adsorção em carvão ativado em pó. A coagulação sozinha mostrou-se um processo ineficiente, removendo os compostos entre 5 e 40%, enquanto a nanofiltração apresentou melhor desempenho, com remoções entre 60 e 90%. Quando associados, os dois processos proporcionaram remoções sempre entre 80 e 100%, com maiores rejeições obtidas com uso de membrana de poliamida. O melhor desempenho dentre os processos avaliados foi obtido empregando-se os dois tipos de carvão ativado, atingindo valores de remoção próximos de 100%.

Tabela 3.11 – Remoção de estradiol, etinilestradiol e estrona por nanofiltração em escala de bancada.

Referência	Membranas	Contaminante	Matriz	Operação	Rejeição
McCallum <i>et al.</i> (2008)	2 membranas de poliamida sobre suporte polissulfona: 150 Da e 350 Da	E2 - 100 µg/L	Água deionizada + eletrólitos	Tangencial	80-90%
Bodzek e Dudziak (2006)	poliamida 200-300 Da celulose 150-300 Da	E1,E2,E3,EE2, MeEE2,DES 1 µg/L misturados	Água deionizada + ácidos húmicos	Tangencial, coagulação +NF	60-90% NF e 90-100% Coag+NF (poliamida); 80-90% Coag+NF (celulose)
Nghiem <i>et al.</i> (2004)	8 membranas: 4 de poliamida sobre suporte polissulfona, 4 composotas poliamida-uréia	E1 e E2 100 ng/L	Água deionizada ou efluente secundário de ETE	Tangencial	80-100% E1 para 6 membranas H2O, 80-90% para 1 efluente
Schäfer e Semião (2011)	poliamida com suporte poliéstersulfona 160-200 Da	E1 e E2 100 ng/L	Água deionizada	Tangencial	70-75% (ambos)
Schäfer <i>et al.</i> (2010)	poliamida com suporte polisulfona 400 Da	E1 100 ng/L	Água deionizada + eletrólitos + M.O.	Frontal	50% sem m.o. 20-70% com MO (pH=6), 20% sem m.o 30-50% com MO (pH=12)
Jin <i>et al.</i> (2007)	poliamida 490 Da, acetato celulose 560 Da	E1 100 ng/L	Água deionizada +eletrólitos, M.O.D	Tangencial	17% sem m.o, 17-48% com MO (poliamida); 9% sem m.o, 10-23% com MO (acetato)
Hu <i>et al.</i> (2007)	poliamida 490 Da, acetato celulose 560 Da	E1 100 ng/L	Água deionizada +eletrólitos, M.O.D	Tangencial	15%-30% sem MO (ambas), 15-20% com MO (ambas).
Yangali-Quintanilla <i>et al.</i> (2009)	2 membranas compostas poliamida sobre suporte de polissulfona: 200 e 300 Da	E1 e E2 variando 6,5 a 13µg/L, misturados a 12 contaminantes	Água deionizada +eletrólitos	Tangencial	91-98% E2 e 90-97% E1 p/ densa; 60-72% E2 e 57-79% E1 p/ aberta
Jin <i>et al.</i> (2010)	2 poliamida (1 NF e 1 OD), 2 acetato (1 NF e 1 OI)	E1 100 ng/L	Água deionizada + eletrólitos, efluente secundário de ETE, ácidos húmicos	Tangencial	20-50% poliamida, 10-20% acetato e 20-40% acetato com MO e Ca
Comerton <i>et al.</i> (2009)	poliamida <200 Da	E1 misturado com 4 contaminantes, 1 µg/L	Água deionizada +eletrólitos, efluente de reator submerso de membrana, lago Ontário	Tangencial	83-99% para todos os tipos de água, com menor valor para efluente secundário+cálcio
Amorim (2007)	acetato de celulose 560 Da; poliamida sobre polissulfona 150-300 Da	E2 10 µg/L	Água deionizada	Tangencial	65-85% acetato pH=5; 73-84% poliamida ph=5; 85-88% poliamida pH=10,5

Buscando compreender os mecanismos de rejeição de estrogênios, Nghiem *et al.* (2004a) realizaram experimentos com 8 membranas, variando a quantidade de matéria orgânica na matriz e os parâmetros operacionais do sistema de filtração (pressão, velocidade tangencial e tipo de filtração). Quando foi utilizada água deionizada como matriz, exclusão por tamanho (alta contribuição em membranas fechadas) e adsorção foram os principais mecanismos de rejeição, essa última ocorrendo principalmente sobre a camada superficial da membrana. Quando foi adicionada matéria orgânica à matriz, a rejeição dos estrogênios de maneira geral foi maior. A matéria orgânica natural proporcionou maior aumento na rejeição quando comparada à matéria orgânica presente em efluente secundário, devido à primeira conter componentes de maior tamanho/massa molecular, facilitando sua retenção pela membrana e capturando o E1 e E2 mais facilmente.

Por outro lado, não houve alteração dos valores de rejeição com a variação da velocidade tangencial, ocorrendo diminuição da rejeição quando se aumentou a pressão sobre a membrana. Segundo os autores, o aumento da pressão aumentaria as forças de arrasto, reduzindo a extensão dos efeitos adsorptivos. A operação em fluxo tangencial apresentou melhor desempenho quando comparada à operação em fluxo frontal, proporcionando maiores valores de rejeição de contaminantes. Essa observação é justificada pela menor adsorção/partição dos estrogênios quando o fluxo empregado é do tipo tangencial, ou seja, há redução da difusão dos contaminantes através da membrana devido à menor concentração de polarização quando se opta pelo fluxo tangencial.

De maneira semelhante, Schäfer e Semião (2011a) buscaram compreender os efeitos de parâmetros operacionais na rejeição da estrona e do estradiol. Nesse estudo foram verificadas as influências do número de Reynolds, da pressão sobre a membrana, da concentração do contaminante e da capacidade adsorptiva da membrana. O aumento do número de Reynolds causou redução na adsorção específica da membrana, elevando, conseqüentemente, os valores de rejeição tanto de E1 como de E2. De maneira diferente, o aumento da pressão provocou aumento da adsorção específica na membrana, reduzindo a rejeição dos dois compostos. Diferentes concentrações de contaminantes não causaram mudanças consideráveis no nível de rejeição de E1 e E2, entretanto, para concentrações não usuais em ambientes aquáticos (2 mg/L), houve redução do fluxo de permeado devido à precipitação dos compostos. Os resultados

encontrados nesse estudo concordaram com aqueles relatados Nghiem *et al.* (2004a), entretanto ambos discordam com o encontrado por McCallum *et al.* (2008). Enquanto nos dois primeiros foi observada uma relação de decréscimo da rejeição com o aumento da pressão, o último estudo tal comportamento não foi verificado.

Em outro estudo, Schäfer *et al.* (2010) avaliaram os efeitos de dois tipos de matéria orgânica sobre a rejeição da estrona. Em presença de um surfactante, a rejeição do E1 foi reduzida, sendo observado aumento na rejeição desse composto na presença de celulose. Os autores sugeriram que a celulose, devido à sua completa rejeição pela membrana utilizada (elevada massa molecular), formou um filme que atuou como uma segunda membrana, diminuindo a interação do E1 com a membrana e consequentemente seu transpasse.

Jin *et al.* (2007) buscaram associar os efeitos de três tipos de matéria orgânica dissolvida (dextrano, ácidos húmicos e ácidos orgânicos hidrofóbicos) na rejeição da estrona, associando tais efeitos às características de cada tipo de matéria orgânica. Os pesquisadores concluíram que, de fato, as propriedades da matéria orgânica interferem na rejeição do E1, notadamente a aromaticidade e presença de grupos fenólicos na estrutura da molécula. Esses últimos incrementaram a rejeição da estrona quando essa estava presente em baixas concentrações, devido à maior disponibilidade de sítios adsorptivos e elevada afinidade pelo E1. Esses dois efeitos sobrepuseram-se às interações hidrofóbicas soluto-membrana, diminuindo a adsorção e difusão da estrona através da membrana.

Paralelamente ao estudo anterior, Hu *et al.* (2007) também avaliaram a interferência da matéria orgânica na rejeição da estrona, avaliando ainda a influência do pH da solução. A rejeição da estrona em matriz contendo apenas eletrólitos foi baixa para valores de pH entre 4 e 7, sendo elevada quando o pH foi ajustado para 10,5 (valor do pKa da estrona). Essa elevação do valor de pH favoreceu as interações eletrostáticas, reduzindo a interação hidrofóbica membrana-soluto. A presença de matéria orgânica foi capaz de elevar o valor da rejeição para todos os valores de pH (entre 4 e 10,5), sendo o maior aumento associado ao valor de pH mais ácido. A melhoria da rejeição em valores de pH baixos se deve à maior adsorção de matéria orgânica pela membrana, aumentando assim a possibilidade de interações matéria orgânica/soluto, o que diminui a adsorção de estrona diretamente na superfície da membrana. Consequentemente, com a maior parte

da estrona sobre a camada de matéria orgânica, a difusão da estrona na membrana é reduzida, resultando no incremento observado nos valores de rejeição de E1.

Posteriormente, Jin *et al.* (2010) desenvolveram experimentos com diferentes frações de matéria orgânica natural de efluente secundário de uma ETE local (Singapura), para verificar seus impactos no desempenho das membranas de nanofiltração e osmose inversa. Foi verificado também o impacto da presença de cálcio junto à fração que correspondesse ao maior incremento no valor de rejeição da estrona pela membrana. Nas matrizes de água deionizada e efluente secundário, a rejeição da estrona foi baixa, enquanto a presença de apenas ácidos hidrofóbicos (extraídos do efluente secundário) elevou a remoção da estrona. Entretanto, o efeito positivo na rejeição causado por essa fração da matéria orgânica foi praticamente eliminado conforme se adicionavam concentrações crescentes de cálcio na solução. O cálcio interagiu com a matéria orgânica, reduzindo a carga negativa líquida da membrana, além de ocupar os sítios que estariam disponíveis para interações com a estrona.

Na mesma linha de pesquisa, Comerton *et al.* (2009) estudaram a rejeição de oito contaminantes emergentes (incluindo E1) introduzidos em três diferentes matrizes. Uma delas era composta por água deionizada, outra por efluente secundário e a terceira era água do lago Ontário (Canadá). As duas matrizes naturais apresentaram maiores remoções comparadas à água deionizada, sugerindo que a matéria orgânica causou melhoria na rejeição da estrona e outros contaminantes. Foi observado mais uma vez que o cálcio associado à matéria orgânica prejudicou a rejeição dos compostos, pela redução das interações entre matéria orgânica/contaminantes.

Em mais um estudo sobre a influência da matéria orgânica na rejeição de contaminantes orgânicos emergentes, Yangali-Quintanilla *et al.* (2009) avaliaram 14 micro poluentes (incluindo estrona e estradiol), e 2 membranas distintas. Conforme já verificado por outros autores, foi relatado que a rejeição de compostos hidrofóbicos neutros (caso de E1 e E2) é governada por adsorção até o equilíbrio ser atingido. Outra conclusão foi o aumento da rejeição de E1 e E2 na presença de matéria orgânica, pois esta dificulta a difusão desses hormônios através da membrana mais aberta. Para a membrana mais fechada, a presença de matéria orgânica não apresentou melhoria apreciável na rejeição desses compostos.

Amorim (2007) estudou a influência do valor do pH na rejeição do estradiol em matriz de água deionizada. Foram testados dois valores de pH (5 e 10,5), sendo o maior deles o valor do pKa do E2. Para a membrana de poliamida foram obtidas rejeições levemente superiores às obtidas pela membrana de acetato de celulose em pH igual a 5. Quando o valor do pH foi elevado, a membrana de poliamida proporcionou um incremento na rejeição do estradiol. Esse incremento deveu-se à ionização parcial do estradiol, proporcionando maior ação do mecanismo de interações eletrostáticas com a membrana, de carga superficial negativa para o pH de estudo.

De maneira geral, foram utilizadas nos estudos membranas com massa molecular de corte entre 150-300 Da (da ordem do PM dos hormônios), operação em fluxo tangencial e matriz de água deionizada, contendo eletrólitos ou matéria orgânica. Foi possível obter rejeições de próximas de 100% e concentrações de contaminante no permeado da ordem de 1 ng/L. Pelos bons resultados, a NF se mostrou um método eficaz no tratamento de água para consumo contendo hormônios.

3.3.2 – Remoção de bisfenol-A (BFA) por nanofiltração

Foram revisados estudos de nanofiltração em escala de bancada visando à remoção de BFA, contemplando principalmente o efeito de matéria orgânica sobre a rejeição. Para melhor visualização, os principais parâmetros de cada estudo selecionado estão resumidos na Tabela 3.12, sendo posteriormente tecidos alguns comentários sobre as principais conclusões dos experimentos.

Kim *et al.* (2008) realizaram estudo em escala de bancada utilizando sistema de nanofiltração de fluxo tangencial e BFA como modelo de poluente. O principal objetivo do estudo foi verificar a eficiência de retenção de BFA pela membrana, após a pré-oxidação desse poluente com Fe(III)-TsPc/H₂O₂. Foram também identificados os subprodutos formados pela reação de oxidação do BFA. Os autores verificaram que a utilização do oxidante promoveu melhores resultados de remoção de BFA quando comparado ao sistema sem oxidante, atingindo remoção da ordem de 90% durante todo o experimento (70 horas) com oxidação. Verificou-se também que o oxidante não comprometeu a rejeição de sais pela membrana, entretanto houve redução do fluxo permeado ao longo do experimento devido à precipitação de Fe após a reação de oxidação com o peróxido de hidrogênio.

Tabela 3.12 – Remoção de bisfenol-A por nanofiltração em escala de bancada

Referência	Membranas	Contaminante	Matriz	Operação	Remoção
Kim <i>et al.</i> (2008)	1 NF composta poliamida, 200 Da	BFA 200 ug/L	AD+ eletrólitos	Tangencial	75% (NF), 90% (NF+OX)
Nghiem <i>et al.</i> (2008)	3 NF compostas poliamida	BFA 750 ug/L	AD + eletrólitos; AD+ 20 mg/L AH	Tangencial	50 % (AD) 60% (AD+20 mg/L AH)
Nghiem <i>et al.</i> (2005)	2 NF compostas poliamida	BFA 500 ug/L, outros 2	AD + eletrólitos	Tangencial	40 % (AD), >90% (AD pH=11)
Bolong <i>et al.</i> (2010)	1 composta poliétersulfona, fibra oca	BFA 5-500 mg/L	AD + eletrólitos; efluente de lagoa de estabilização	Tangencial	60-70% (5-100 mg/L, AD); 90% (10 mg/L, EL)
Zhang <i>et al.</i> (2006)	1 composta poliamida, 200 Da	BFA 1-10 ug/L	AD sem e com 1mg/L MO	Frontal	40% p/ as duas matrizes
Yüksel <i>et al.</i> (2013)	4 OI; 2 NF compostas poliamida	BFA 50 mg/L	AD	Tangencial	80% (NF aberta); \cong 100% (NF fechada e 3 OI); 10% OI AC
AC: acetato de celulose AD: água deionizada AH: ácidos húmicos EL: efluente de lagoa de estabilização OI: osmose inversa OX: oxidação					

Com o objetivo de avaliar a rejeição de BFA quando há colmatação da membrana por matéria orgânica natural, Nghiem *et al.* (2008) desenvolveram experimentos de nanofiltração em escala de bancada divididos em três etapas. A primeira consistiu na compactação da membrana, a segunda na colmatação da membrana por matéria orgânica e a terceira no teste de rejeição de BFA. Foram selecionadas três membranas de nanofiltração variando de fechada até aberta. Os autores verificaram que a presença de cálcio na solução é um fator determinante no desenvolvimento da colmatação da membrana, afetando diferentemente a rejeição de BFA por cada uma das membranas utilizadas. De maneira geral, a rejeição de BFA foi aumentada para as três membranas colmatadas, superando 95% para a membrana mais fechada e ficando em 35% na mais aberta. O maior incremento de rejeição pela matéria orgânica foi observado para a membrana mais aberta, devido ao bloqueio dos poros relativamente maiores.

A interferência da composição química da solução na remoção de BFA e outros dois perturbadores endócrinos foi estudada por Nghiem *et al.* (2005). Os autores realizaram experimentos com dois tipos de membranas de nanofiltração, variando: pH, força iônica e concentração de matéria orgânica na solução de alimentação. Os autores verificaram que o aumento no valor do pH elevou acentuadamente a rejeição de BFA pela membrana mais aberta, pois acentuou o mecanismo de repulsão eletrostática quando o valor do pH da solução estava acima do pKa do BFA. A força iônica sozinha não influenciou na remoção dos compostos estudados, porém, quando em conjunto com matéria orgânica, a força iônica foi capaz de elevar a rejeição dos perturbadores

endócrinos estudados. Utilizando-se a membrana mais aberta, foi observado aumento superior a 10% na rejeição de BFA nessa condição. Os autores apontam a força iônica nesse caso como fator que proporciona melhores condições de interação membrana-matéria orgânica e matéria orgânica-BFA. A remoção de BFA em água deionizada atingiu mais de 90% para a membrana fechada (pH=6), apresentando quase 100% de rejeição com o uso da membrana aberta e com valor de pH da solução igual ao pKa do BFA (10,1).

Bolong et al. (2010) estudaram a rejeição de BFA por uma membrana de nanofiltração (fibra oca) negativamente carregada por modificação superficial. O aparato empregado em escala de bancada utilizou operação em fluxo tangencial com recirculação do permeado e concentrado. Com valor de pH da solução igual a 8, a membrana modificada foi capaz de reter até 90% de BFA presente na matriz de esgoto sanitário (pré-tratado por lagoa de estabilização), enquanto a remoção foi de 70% de BFA quando a matriz era água deionizada. Os autores verificaram que a concentração de BFA utilizada influenciou nos valores de rejeição, diminuindo essa à medida que se aumentou a concentração de BFA na alimentação. Quando se aumentou a concentração de BFA de 5 para 500 mg/L, a rejeição foi reduzida de 70% para 30% e de 90% para 70%, em água deionizada e efluente de lagoa, respectivamente. Vale ressaltar que os valores estudados estão muito superiores aos encontrados em águas no ambiente, inclusive alguns desses valores excedendo o limite de solubilidade do BFA em água na temperatura ambiente.

Trabalhando com aparato de nanofiltração, Zhang *et al.* (2006) conduziram experimentos para verificar a influência de composição química da solução (concentração de BFA, força iônica e matéria orgânica) e da pressão de operação na rejeição do BFA. Verificou-se que a adsorção é o mecanismo predominante de rejeição nos primeiros momentos do funcionamento do sistema, fazendo com que a rejeição caia ao longo das primeiras horas de funcionamento. Nem a presença de matéria orgânica nem o aumento da força iônica resultaram em aumento na rejeição do BFA, ao contrário do relatado por Nghiem *et al.* (2008) e Nghiem *et al.* (2005). Entretanto, os três trabalhos utilizaram condições distintas, esses dois últimos utilizando membranas hidrofílicas e fluxo tangencial, enquanto aquele utilizou uma membrana hidrofóbica e fluxo frontal.

A capacidade de rejeição do BFA por 6 diferentes membranas de nanofiltração e osmose inversa foi estudada por Yüksel *et al.* (2013). As membranas de osmose inversa, assim como a membrana fechada de NF, apresentaram desempenho similar, sendo capazes de rejeitar o BFA em valores próximos a 100% durante as 6 horas de experimento, a membrana mais aberta de nanofiltração proporcionou rejeição de 80% durante todo o experimento, entretanto com produção de fluxo permeado até 18 vezes maior que a membrana mais fechada de OI, e cerca de 2,5 vezes a membrana fechada de NF.

Dois pontos interessantes sobre o estudo são a concentração incomum de BFA para esse tipo de estudo (50 mg/L) e a pressão de filtração (10 bar). Quando comparado com os estudos de Nghiem *et al.* (2005) e Nghiem *et al.* (2008) e Bolong *et al.* (2010), percebe-se que a maior pressão utilizada naquele estudo não teve efeito de redução na rejeição do BFA, muito pelo contrário, Yüksel *et al.* (2013) obtiveram valores de rejeição superiores aos encontrados pelos outros autores. Ademais, A concentração de BFA utilizada, cerca de 100 vezes maior que a dos outros estudos, também aparentou não ter causado influência sobre os valores de rejeição.

O processo de NF, nos estudos analisados, apresentou bom desempenho na rejeição do BFA. Mesmo sendo um composto de pequenas dimensões e baixa massa molecular, membranas mais abertas de NF foram capazes de rejeitar esse composto em valores entre 50 e 80%, para valores de pH próximos ou pouco abaixo do neutro. Ainda assim, foi possível obter fluxos de permeado consideravelmente altos, se comparados aos fluxos permeados obtidos quando da utilização de membranas de osmose inversa.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos para avaliação do desempenho do processo de nanofiltração na remoção de perturbadores endócrinos foram realizados no Laboratório de Análise de Águas (LAA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB). O sistema de bancada de nanofiltração utilizado operou com fluxo tangencial e membranas planas, simulando um trecho de um módulo em espiral. As análises necessárias para quantificação dos contaminantes e caracterização das duas águas de estudo também foram realizadas no LAA. Excepcionalmente, as análises de concentração dos hormônios E1, E2 e EE2 por cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem foram realizadas no Laboratório de Toxicologia (LABTOX) da Faculdade de Saúde da UnB.

Para o desenvolvimento do trabalho experimental, foram utilizadas duas membranas planas distintas, ambas compostas, com camada densa de poliamida sobre suporte de polissulfona. Apesar de serem constituídas pelos mesmos tipos de materiais e estruturas, as membranas possuem características distintas, que podem influenciar nos mecanismos de rejeição predominantes em cada condição operacional.

Foram utilizadas duas matrizes distintas: água deionizada (água de estudo I - AEI) e água do Lago Paranoá pré-tratada por microfiltração de bancada em membrana de 0,45 μ m (água de estudo II – AEII). Dessa forma, foi possível avaliar a influência da matriz sobre a rejeição dos compostos por cada uma das duas membranas selecionadas. Além disso, a AEII forneceu uma situação mais próxima da realidade do tratamento de água para abastecimento utilizando nanofiltração.

Foram ainda estudados dois valores de pH que permitiram avaliar a influência das interações eletrostáticas na remoção dos compostos. Um dos valores estudados (pH 6,5) foi o natural da AEII, próximo à neutralidade. O outro valor de pH (10,5) foi o maior valor do pKa do solutos estudados, visando ao aumento da concentração de espécies ionizadas em solução e proporcionando melhores condições para a ocorrência de repulsão eletrostática entre solutos e membranas.

São apresentados a seguir o detalhamento da instalação de nanofiltração em escala de bancada que foi utilizada, assim como a descrição dos produtos químicos utilizados, a

seqüência de desenvolvimento dos experimentos de nanofiltração e as análises aplicáveis em cada caso.

4.1 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

4.1.1 – Instalação de bancada para experimentos de nanofiltração

A instalação de bancada escolhida para o estudo utiliza fluxo tangencial, seguindo a tendência das unidades utilizadas em vários outros trabalhos de nanofiltração desenvolvidos em escala de bancada (Nghiem *et al.*, 2004a; Bodzek e Dudziak, 2006a; Schäfer e Semião, 2011a; dentre outros). A opção por esse tipo de operação é decorrente da maior rejeição proporcionada pela redução do efeito de polarização de concentração, que ocorreria mais intensamente em comparação com a operação em fluxo frontal (*dead end*). Entretanto, a recuperação do sistema quando se opta pela operação em fluxo tangencial é reduzida, produzindo menor fluxo permeado para as mesmas condições operacionais.

O arranjo do sistema de bancada foi basicamente o mesmo utilizado por Amorim (2007), com algumas modificações. O sistema era composto por três unidades principais: reservatório de alimentação, célula de filtração e tubulações com acessórios. Uma ilustração esquemática da instalação de nanofiltração utilizada para desenvolvimento dos experimentos é apresentada na Figura 4.1, enquanto o sistema real é apresentado na Figura 4.2. As principais características dos elementos do sistema são exibidas na Tabela 4.1.

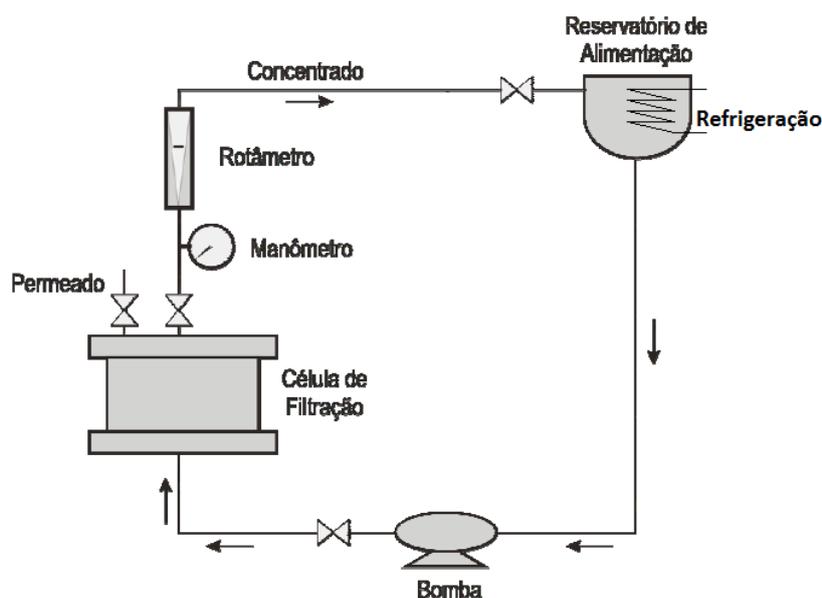


Figura 4.1 – Esquema do sistema de nanofiltração (modificado – Amorim, 2007).



Figura 4.2 – Visão geral do sistema de nanofiltração.

Tabela 4.1 – Principais características dos elementos do sistema de nanofiltração.

Elemento	Principais características
Bomba	Tipo centrífuga multiestágio, potência de 0,5 cv, 80 m.c.a. de pressão para vazão de 0,6 m ³ /h.
Célula de filtração	Confeção em aço inox, pressão máxima de trabalho de 6900 KPa, dotada de manômetro com precisão de 2 bar, e bomba manual de pressão máxima de 70 bar.
Manômetro	Pressão máxima aferível de 100 bar, precisão de 2 bar
Reservatório de alimentação	Confeção em aço inox, volume nominal de 25L
Rotâmetro	Confeção em acrílico, fluxo máximo de 32 LPM
Tubulação e acessórios	Confeção em aço inox, diâmetro de 1"

A célula de filtração é confeccionada em aço inox, capaz de suportar elevada pressão de trabalho (até 6900 KPa) e reduzir as perdas/modificações dos solutos. Os demais componentes internos, como o coletor de permeado e o espaçador de alimentação eram fabricados de materiais poliméricos. O espaçador utilizado possuía espessura de 1,65mm, do tipo alto *fouling*, e sua estrutura de rede aumenta a turbulência no canal de

adução do reservatório, diminuindo o efeito polarização de concentração na superfície da membrana. Adicionalmente, o espaçador teve a função de simular o funcionamento de um módulo de nanofiltração em espiral, tipo de módulo mais utilizado em estações de nanofiltração de escala real. O coletor de permeado conduzia o permeado para a saída de permeado do módulo, localizada no centro da parte superior (tampa) da célula. Os componentes da célula de filtração podem ser observados na Figura 4.3a.

No módulo de filtração foram utilizadas membranas planas de formato retangular. As dimensões das membranas utilizadas na célula foram de 19,1 x 14cm (267,4 cm²), sendo a área efetiva de filtração de 140 cm². A célula de separação era inserida em um suporte que era comprimido, por meio de uma bomba hidráulica manual, para evitar que a célula se abrisse durante a operação sob elevada pressão (Figura 4.3b).

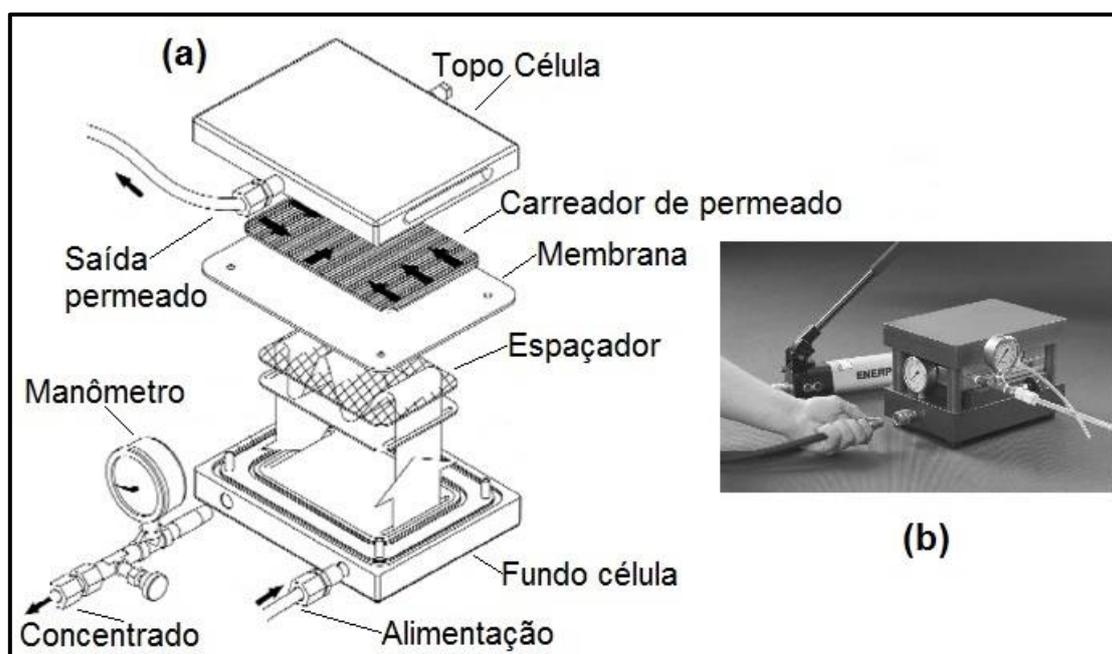


Figura 4.3 - Detalhamento da célula de filtração. (a) componentes da célula de filtração. (b) bomba manual.

O reservatório de alimentação era confeccionado em aço inox e possuía capacidade nominal de 25L de solução. Uma bomba centrífuga multiestágio de 0,5 cv de potência, com 80 m.c.a. de pressão para vazão de 0,6 m³/h, conduzia sobre pressão a solução do reservatório até a célula de filtração. A pressão de trabalho da célula era verificada por um manômetro e controlada por registro de agulha instalado na tubulação de saída do concentrado.

O sistema era operado com recirculação do concentrado, retornando ao reservatório após a passagem pelo módulo de filtração. Uma parte do volume permeado foi coletada para realização de análises, sendo o restante do permeado retornado manualmente ao reservatório. Como o sistema não contava com medidor de vazão de permeado, os dados de fluxo de permeado foram quantificados volumetricamente. Todas as tubulações eram de aço inox, de modo a minimizar as perdas e/ou alterações dos solutos utilizados nos experimentos.

4.1.2 – Características das membranas

Foram utilizadas nos experimentos duas membranas compostas distintas, ambas de camada fina de poliamida sobre suporte de polissulfona. Essas duas membranas já foram avaliadas em vários estudos, sendo suas principais características apresentadas na Tabela 4.2. Por simplicidade, a membrana NF-270 será chamada de membrana N, enquanto a membrana DESAL-DK será chamada de membrana D.

Para os valores testados de pH próximos à neutralidade, a membrana N possui potencial zeta superior ao apresentado pela membrana D. Entretanto, os contaminantes analisados não possuem carga líquida significativa para essa faixa de valores de pH, não sendo esperada diferença na rejeição por mecanismos de repulsão eletrostática. Para valores superiores de pH, próximos ao pKa dos compostos estrogênicos (10,4), ambas membranas possuem potencial zeta semelhante, esperando-se desempenho similar por repulsões eletrostáticas entre membrana e contaminantes.

Um aspecto de notável diferença entre as membranas é o ângulo de contato. Enquanto a membrana N é considerada moderadamente hidrofílica (ângulo de contato 27°), a membrana D é fortemente hidrofóbica (ângulo de contato 58,3°). Dessa forma, a membrana D possui maior capacidade de interações hidrofóbicas com os contaminantes utilizados nesse trabalho (E1, E2, EE2, BFA).

As membranas também se diferenciam no diâmetro médio dos poros. A membrana N é classificada como uma membrana aberta de nanofiltração, ou seja, de porosidade média elevada (próxima a 1 nm). Por outro lado, a membrana D é classificada como uma membrana restritiva, com diâmetro médio dos poros próximo a 0,5 nm. Essa diferença influencia diretamente no fluxo típico de água, sendo a membrana N capaz de produzir

fluxo cerca de 3 vezes superior ao da membrana D, sob as mesmas condições operacionais. Entretanto, a membrana N apresenta baixa retenção de sais, enquanto a membrana D possui elevada retenção.

Tabela 4.2 – Características das membranas N e D

Parâmetros	N	D	Referência
Material	poliamida sobre suporte de polissulfona	poliamida sobre suporte de polissulfona	Fabricantes
Massa molecular de corte (Da)	155 ¹	150-300 ²	1 - Boussu <i>et al.</i> (2006) 2 - Fabricante
Rejeição de Sal (%)	40 (NaCl) ³	98 (MgSO ₄) ⁴	3 - Nghiem <i>et al.</i> (2008) 4 - Fabricante
Potencial Zeta (mV)	4,9 (pH = 3) ⁵ -24,7 (pH = 8) ⁶ -25,6(pH = 12) ⁷	Neutro (pH = 3,9) ⁸ -15 (pH = 6,5) ⁹ , -23 (pH = 10,4) ¹⁰	5,7 - Boussu <i>et al.</i> (2006) 6 – Nghiem <i>et al.</i> (2010) 8,9,10 - Al-amoudi <i>et al.</i> (2007)
Diâmetro médio dos poros (nm)	0,84 ¹¹	0,47 ¹²	11 – Nghiem <i>et al.</i> (2008) 12 – Zhang <i>et al.</i> (2006)
Ângulo de Contato (°)	27 ¹³	58,3 ¹⁴	13 – Boussu <i>et al.</i> (2006) 14- Norberg <i>et al.</i> (2007).
Permeabilidade para água (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar)	13,5 ¹⁵	5,4 ¹⁶	15 – Nghiem <i>et al.</i> (2008) 16 - Fabricante
Tolerância de pH em 25°C, operação contínua	3-10	2-11	Fabricantes

4.1.3 – Contaminantes

Os contaminantes utilizados no estudo foram os hormônios: estrona (E1), 17-β-estradiol (E2), 17-α-etinilestradiol (EE2), e o plastificante bisfenol-A (BFA). A mistura desses hormônios receberá a denominação HOR no restante do texto. Conforme discutido no capítulo 3 desse trabalho, esses contaminantes estão cada vez mais presentes em mananciais de captação de água localizados em regiões urbanizadas, e são apenas parcialmente removidos pelos processos de tratamento comumente utilizados para

produção de água destinada a abastecimento público. Além disso, apresentam riscos potenciais à saúde humana (toxicidade ou estrogenicidade) bem como efeitos adversos sobre a biota.

Os contaminantes utilizados no presente trabalho, assim como o ácido fórmico, possuíam grau de pureza acima de 99%, sendo todos esses adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. Os solventes metanol e acetonitrila utilizados na preparação das soluções estoque e nas análises por CLAE e CL/EM-EM possuíam grau HPLC, e foram adquiridos da empresa J.T. Baker. O hidróxido de sódio (NaOH) possuía grau de pureza analítico e foi adquirido da empresa Vetec. A utilização dos contaminantes, para efeito de preparação das águas de estudo, foi precedida da preparação de solução estoque em concentração de 1 g/L em metanol grau HPLC. As concentrações adotadas no desenvolvimento dos experimentos basearam-se naquelas encontradas na literatura, levando também em conta a capacidade analítica disponível. As concentrações dos contaminantes utilizadas nos experimentos foram as seguintes: 200 ng/L para os hormônios E1, E2 e EE2 (Nghiem et al., 2004a; Schäfer e Semião, 2011a; dentre outros) e 500 µg/L para o BFA (Nghiem *et al.*, 2005; Nghiem *et al.*, 2008).

Os valores de concentração adotados para todos os contaminantes foram de 10 a 100 vezes superiores aos valores ambientais encontrados na literatura para esses contaminantes. Entretanto, conforme pode ser observado nos tópicos da revisão bibliográfica sobre rejeição dos contaminantes HOR e BFA, não há evidência que a concentração do contaminante influencie direta ou inversamente na rejeição obtida por membranas de nanofiltração. Dessa forma, utilizar concentrações superiores facilita o trabalho analítico de quantificação dos contaminantes, além de proporcionar uma condição conservadora de carga poluente.

4.2 – EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO

4.2.1 – Parâmetros operacionais dos experimentos de nanofiltração

Os parâmetros operacionais adotados nos experimentos foram também baseados nos relatados na literatura, com algumas modificações para melhor se adaptarem à instalação de bancada disponível. Essa opção teve como objetivo tornar os resultados comparáveis com aqueles disponíveis na literatura internacional.

A temperatura do concentrado foi mantida em 22°C ao longo dos experimentos. A maioria dos estudos consultados adotou a temperatura de 20°C, entretanto como o controle de temperatura do presente estudo era de operação manual, optou-se por um valor levemente superior, permitindo maior flexibilidade operacional.

O fluxo de recirculação de concentrado utilizado foi de 3,8 L/min (ou 1 galão americano por minuto). Com esse fluxo foi possível obter uma velocidade tangencial na superfície da membrana de aproximadamente 0,3 m/s, e gradiente de pressão sobre a membrana de aproximadamente 120 psi (8,2 atm), valores esses bastante comuns em estudos de bancada com membranas de nanofiltração. Os parâmetros operacionais estão resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros operacionais dos experimentos de nanofiltração

Parâmetro	Condição/Valor
Temperatura do concentrado (°C)	22
Velocidade tangencial (m/s)	0,3
Fluxo de concentrado (LPM)	3,8
Pressão (bar)	aprox. 8,3

4.2.2 – Rotina experimental dos experimentos de nanofiltração

Os experimentos foram divididos em dois grupos, segundo a matriz utilizada. A matriz de água deionizada foi chamada de água de estudo I (AEI), e a matriz de água do Lago Paranoá foi chamada água de estudo II (AEII). Em cada grupo de experimentos foram avaliadas distintas combinações de membrana e valor de pH, para cada tipo de contaminante utilizado (BFA ou HOR). A Figura 4.4 esquematiza a sequência dos grupos de experimentos.

O grupo I consistiu de experimentos com os hormônios (E1, E2 e EE2) e o BFA, utilizando a água deionizada (AEI) como matriz. Esses experimentos permitiram avaliar, na ausência de interferências da matriz, a interação entre membrana/solutos e seus efeitos na rejeição desses compostos, para cada valor de pH estudado. Os HOR foram avaliados juntos em todos experimentos, devido às suas características muito semelhantes, já apresentadas no item 3.1.2. Foram realizados nesse esse grupo um total de 20 experimentos (12 com BFA e 8 com HOR).

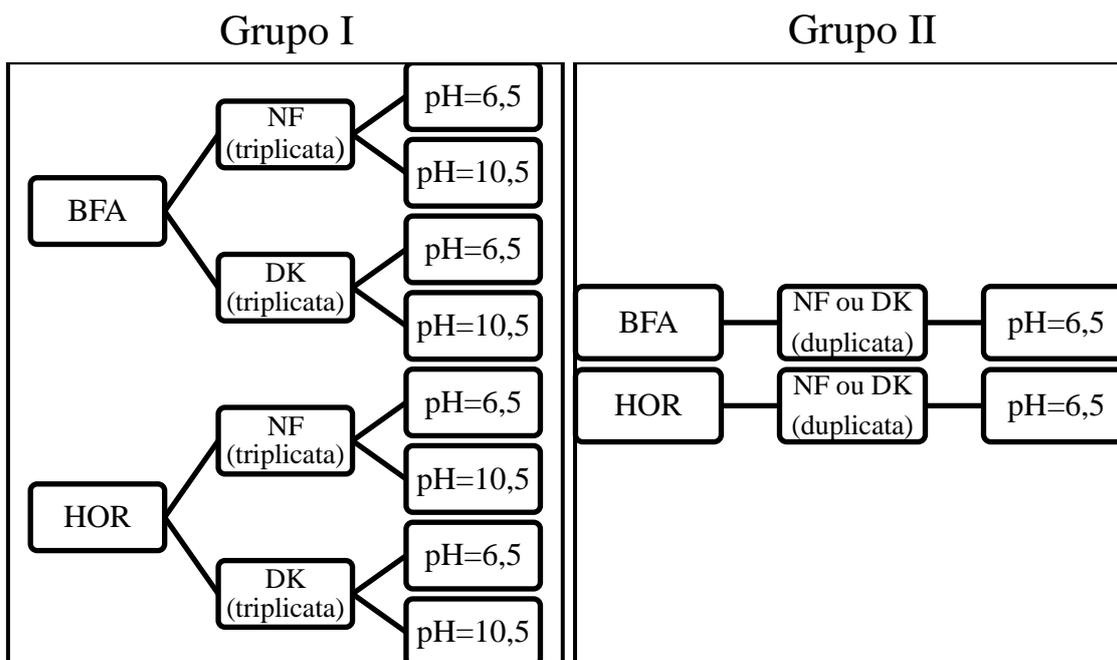


Figura 4.4 – Grupos de experimentos.

O grupo II foi composto por experimentos realizados com a água do lago Paranoá (AEII) como matriz. O valor de pH dessa etapa foi o natural da água do lago, de aproximadamente 6,5. Dessa forma foi possível avaliar a influência da matéria orgânica natural na rejeição sem a interferência da rejeição gerada pela repulsão eletrostática. A membrana a ser adotada nesse grupo de experimentos foi escolhida com base no melhor desempenho geral de rejeição dos contaminantes em estudo durante os experimentos do grupo I. Os experimentos do grupo II permitiram uma análise mais realista de tratamento de água para abastecimento por nanofiltração, pois utilizou uma matriz real com pré-tratamento.

A execução de cada experimento dos grupos I e II seguiu uma rotina experimental, composta por quatro etapas: I) verificação e preparação do sistema de nanofiltração, II) compactação da membrana, III) ensaio de nanofiltração e; IV) análise das concentrações de contaminantes. Os procedimentos de cada uma dessas etapas são detalhados a seguir.

Etapa I: a verificação e preparação dos ensaios começavam no dia anterior ao ensaio, deixando uma membrana nova submersa em água deionizada por 12 horas, para que fossem removidos os compostos de conservação da membrana. No dia anterior ao ensaio era também executada a limpeza do sistema, consistindo na passagem de 20 L de água destilada pelo sistema, sem membrana nem espaçador/carreador no módulo. Essa

limpeza tinha como objetivo remover quaisquer impurezas ou vestígios de solutos de experimentos anteriores. A instalação da membrana, espaçador e carreador de permeado, além da pressurização da célula só eram realizadas no dia do experimento.

Etapa II: a compactação da membrana era realizada pela passagem de água deionizada (ou AEII) pelo sistema, sob pressão pouco acima da pressão utilizada ao longo dos experimentos, de aproximadamente 8,3 bar. A diferença de pressão era obtida alterando-se a vazão de concentrado do experimento (3,8 LPM) para 3 LPM, por meio do fechamento do registro de agulha. A compactação era realizada durante meia hora, sem que houvesse produção de permeado. Os ajustes de pH necessários eram feitos ainda nesta etapa, utilizando NaOH, de modo a iniciar os experimentos já no valor de pH desejado. O valor era acompanhado no reservatório por um pHmetro, calibrado imediatamente antes do experimento, realizando-se boa homogeneização após cada adição de pequenos volumes da solução básica preparada.

Etapa III: O ensaio se iniciava pela homogeneização do contaminante escolhido (HOR ou BFA) no reservatório, seguida da abertura do registro de permeado. Eram verificadas e ajustadas a vazão de concentrado e a pressão do sistema. A duração do experimento era de 8 horas, com base em testes preliminares que indicaram que esse período era suficiente para atingir os objetivos dos experimentos desse trabalho. Nesse período de oito horas não se incluiu o tempo de compactação, computado à parte. As amostras coletadas durante os experimentos eram mantidas sob refrigeração até o momento da análise ou extração em fase sólida, conforme o caso.

Etapa IV: As análises das concentrações de contaminantes nas amostras de concentrado e permeado eram sempre que possível realizadas até 24 horas depois da conclusão do experimento. Os experimentos utilizando BFA foram analisados por CLAE no próprio LAA, enquanto para os experimentos utilizando HOR as análises de concentrações eram realizadas por CL/EM-EM no LABTOX (ver item 4.3).

A coleta de permeado seguiu uma sequência compatível com o comportamento esperado da rejeição de solutos, mais variável no início e mais estável no longo prazo. Dessa forma, as amostragens iniciais (período de maior instabilidade da rejeição) eram realizadas com maior frequência, ficando mais espaçadas ao longo do experimento (rejeição menos variável). Dessa forma, a amostragem de concentrado e permeado era

realizada a cada meia hora durante as duas primeiras horas de operação, passando a ser realizada a cada 1 hora até a oitava hora.

Para a realização dos ensaios com AEII, foi captada água do lago Paranoá. A coleta e as análises dos principais parâmetros de qualidade da água após a filtração em membrana de 0,45 μm (ver item 4.3) foram realizadas no dia anterior ao experimento, com equipamentos do próprio LAA. A Figura 4.5 mostra uma imagem aérea do local onde ocorreu a coleta de volumes de água para utilização como matriz nos experimentos do grupo II.

Antes da adição dos contaminantes, a água do lago Paranoá passou por pré-tratamento, de modo que suas características ficassem compatíveis com a nanofiltração. O pré-tratamento consistiu na filtração a vácuo por membrana de 0,45 μm , em equipamento de filtração de bancada. Esse processo tinha como finalidade se aproximar de um pré-tratamento utilizando uma unidade de microfiltração, processo adequado para o condicionamento de águas de baixa turbidez para alimentação de unidades de nanofiltração (Siddiqui *et al.*, 2000). Foram assim eliminados os materiais em suspensão e parte dos colóides, permanecendo os materiais dissolvidos, incluindo a matéria orgânica, normalmente responsável pelo *fouling*.



Figura 4.5 – Ponto de captação de água no Lago Paranoá para preparação da AEII.

Após o pré-tratamento, a água era reservada para o experimento realizado no dia subsequente. A rotina experimental adotada para a AEII foi basicamente a mesma adotada para a AEI, já descrita. Optou-se por manter o valor de pH natural da água do lago, para que pudessem ser analisados, sem interferências, o efeito da matéria orgânica naturalmente presente no lago Paranoá sobre a rejeição dos contaminantes e a redução do fluxo permeado.

4.3 – MÉTODOS ANALÍTICOS

Para o monitoramento dos parâmetros de permeado e concentrado e para a caracterização da AEII foram empregados diversos métodos analíticos. Todos os métodos, quando fossem aplicáveis, foram executados conforme recomendações do Standard Methods (AWWA, 2005). Os parâmetros monitorados durante os experimentos, além dos métodos empregados nessas análises estão apresentados na Tabela 4.4.

Para identificação e quantificação dos contaminantes em estudo, optou-se pelo uso da cromatografia líquida. Nas análises de quantificação do BFA foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), enquanto nas análises para quantificação dos hormônios (E1, E2 e EE2) foi utilizada cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM). A escolha de métodos analíticos distintos se baseou em dois aspectos principais: concentração do analito e adequada identificação do analito. Enquanto o método CLAE adequava-se à análise das concentrações mais elevadas (500 µg/L) utilizadas nos experimentos com BFA, esse mesmo método não apresentava sensibilidade suficiente, sem utilização de algum procedimento de pré-concentração, para quantificação das concentrações utilizadas nos experimentos com hormônios (200 ng/L). Além disso, a semelhança química desses compostos tornaria difícil a identificação individual dos analitos por ultravioleta (UV), método de detecção que foi empregado na CLAE.

Tabela 4.4 – Parâmetros monitorados e métodos utilizados nas análises.

Parâmetro	Água de estudo		Método
	I	II	
pH	Sim	Sim	Potenciométrico
Alcalinidade (mgCa/L)	Não	Sim	Titulométrico
COT (mgC/L)	Não	Sim	Combustão em alta temperatura
COD (mgC/L)	Não	Sim	Combustão em alta temperatura com pré-filtração 0,45 µm
Concentração de contaminantes (ng/L)	Sim	Sim	CL/EM-EM para E1, E2 e EE2. CLAE para BFA
CL/EM-EM: cromatografia líquida com espectrometria de massas. CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência			

4.3.1 – Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises de concentração de BFA no concentrado e permeado foram realizadas por CLAE, um método comumente empregado em outros trabalhos para quantificação desse contaminante (Kim *et al.*, 2008; Nghiem *et al.*, 2005; Nghiem *et al.*, 2008). Dessa forma, o método utilizado nas análises de concentração do BFA foi uma adaptação dos métodos utilizados nesses três estudos, e seus principais parâmetros são apresentados na Tabela 4.5. As alterações foram feitas para adequar os métodos no sentido de melhorar a intensidade e resolução do sinal, além do tempo total de análise, pelo fato da injeção de cada amostra ter sido realizada manualmente.

Tabela 4.5 – Parâmetros dos métodos de CLAE estudados.

Referência/ Parâmetro	Nghiem <i>et al.</i> (2005)	Nghiem <i>et al.</i> (2008)	Kim <i>et al.</i> (2008)
Coluna	RP-18 (4,8mm diam; 250mm comp.)	RP-18 (4,6mm diam; 150mm comp.)	RP-18 (4,6mm diam; 250mm comp.)
Fluxo	Gradiente 1 mL/min	Isocrático 1 mL/min	Isocrático 1 mL/min
Fase móvel	AD/ACN 0-12 :(70:30) 12-24 :(20:80) 24 :(0:100) 30-35 :(70:30)	AD + (25 mmol/L KH ₂ PO ₄)/ACN (80:20) e (20:80)	AD + (0,1% v/v H ₃ PO ₄)/ACN (50:50)
Comprimento UV	280 nm	280 nm	228 nm
Volume de injeção	50 µL	50 µL	-
Duração da análise	35 min	-	-
AD: água deionizada ACN: acetonitrila			

Assim como nos três estudos consultados, optou-se pelo uso da coluna RP-18, por ser esse um tipo de coluna adequado à separação de compostos apolares (como o BFA) de meios polares. Foram testados fluxos isocráticos de 0,8 e 1 mL/min, não se testando fluxos gradientes. A temperatura da coluna também não foi alvo de avaliação, se optando por manter a temperatura da coluna próxima à ambiente.

Não se avaliou na fase móvel a adição do tampão de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄), uma vez que a coluna utilizada possuía pouca tolerância a valores de pH acima de 7. O uso desse tampão em longo prazo ainda provoca problemas operacionais por deposição de sais na coluna. Optou-se também por não utilizar ácido ortofosfórico

(H₃PO₄), por ser um ácido mais forte que o desejado. Assim, testou-se ácido fórmico, um ácido orgânico fraco, como regulador de pH na fase móvel no intuito de melhorar a separação do BFA, nos valores de concentração de 0,1; 0,05 e 0,01 % (v/v).

Os comprimentos de onda de 228 e 280 nm foram simultaneamente monitorados. O volume de injeção foi de 100 µL, pois era esse o volume nominal do *loop* de injeção previamente instalado no equipamento, não se dispondo de outras peças de diferentes volumes para avaliação.

Foi utilizado para tais análises um sistema de CLAE Shimadzu, composto por: três bombas (apenas uma foi utilizada) com desgaseificador, válvula de injeção manual de amostra com loop de injeção de 100 µL, forno de coluna, detector UV e módulo de comunicação/controle. A coluna utilizada nas análises foi do tipo RP-18 (4mm de diâmetro e 125mm de comprimento), sendo a pré-coluna do tipo C18, da mesma composição da coluna. O sistema utilizado é apresentado na Figura 4.6 (alguns módulos apresentados não foram utilizados).

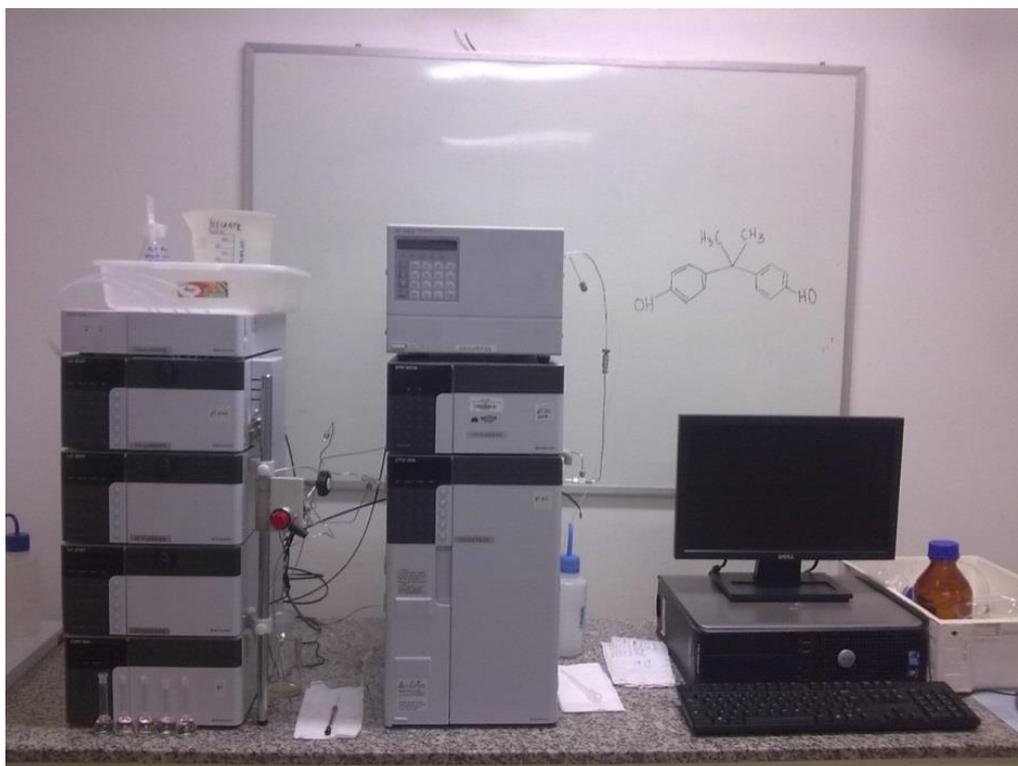


Figura 4.6 – Sistema de CLAE utilizado nas análises de BFA.

4.3.2. – Cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM)

As análises das concentrações dos HOR foram realizadas por cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM). Esse método tem sido empregado nas análises de E1, E2 e EE2 em outros estudos que avaliaram a remoção desses compostos por membranas de nanofiltração (Jin *et al.*, 2007; Jin *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007a). O sistema de CL Shimadzu era composto pelos seguintes módulos: bomba binária, desgaseificador, amostrador automático, forno de coluna e controladora com interface para o espectrômetro de massas triplo quadrupolo (4000QTRAP, Applied Biosystem/MDS Sciex, Foster City, EUA) com fonte TurboIonSpray. O software de controle do CL/EM-EM foi o Analyst[®] V 1.5.2. A coluna utilizada nas análises foi uma Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, tamanho de partícula de 5µm, Agilent Technologies) com pré-coluna C18 Phenomenex Security Guard[®].

Para implantação do método foi inicialmente realizada a otimização dos parâmetros da fonte de íons que dependem do composto analisado e assim minimizar as perdas na ionização. Para isso, primeiro fez-se a otimização automática do equipamento para gerar o método MRM para cada analito e obter os parâmetros de voltagens das lentes. O procedimento consistiu em preparar o analito na concentração de 200 ng/mL em metanol:água (50:50) e adicionar formiato de amônio (5 mmol L⁻¹) ou ácido fórmico (0,1 %). Por injeção direta da solução do analito, no modo negativo, o equipamento determinou os parâmetros ótimos das lentes do espectrômetro e os fragmentos mais intensos para cada analito. Selecionou-se o fragmento de quantificação (mais intenso), e o fragmento de confirmação. Os parâmetros de voltagem das lentes otimizados dependem do analito, e seus significados são brevemente descritos a seguir:

- DP (Potencial de desagregação): controla a diferença de potencial entre o orifício e o primeiro quadrupolo (Q0). É utilizado para minimizar a formação de *cluster* do solvente; quanto maior o seu valor maior a fragmentação.
- CXP (Potencial de saída da célula de colisão): controla o potencial de saída da célula de colisão, focando e acelerando os íons para fora da célula de colisão (Q2)
- CE (Energia de colisão): controla a energia de colisão, que é a diferença de potencial entre o primeiro quadrupolo (Q0) e o segundo quadrupolo (Q2). Esta é a quantidade de

energia que os íons precursores recebem quando são acelerados dentro da célula de colisão (Q2) onde colidem com as moléculas do gás e se fragmentam.

Em seguida, fez-se a otimização dos parâmetros da fonte de íons efetivamente, para cada método, utilizando o método MRM criado, onde 20 µL do analito na concentração de 20 ng mL⁻¹ em metanol:água (50:50) foi injetado no cromatógrafo líquido, sem coluna, utilizando fase móvel metanol:água (50:50) no fluxo desejado para análise. Os parâmetros estudados nessa etapa estão descritos a seguir:

- Potencial de entrada: controla o potencial de entrada que guia e foca os íons,
- Gás fonte de íons 1: controla o gás de nebulização, e ajuda na formação das gotículas sendo um parâmetro que afeta a estabilidade do spray e a sensibilidade.
- Gás fonte de íons 2: controla o gás auxiliar que ajuda a evaporar as gotas do “spray” e evita a entrada do solvente no instrumento.
- Temperatura: controla a temperatura do gás auxiliar na fonte e ajuda a evaporar o solvente e a produzir íons na fase gasosa.
- Gás nebulizante: controla o gás que flui entre a placa da fonte e o orifício e impede que gotas de solvente entrem no equipamento.
- Voltagem do spray ionizante: controla a tensão aplicada no capilar para ionizar a amostra.
- Gás de colisão: controla a pressão do gás de colisão na célula de colisão onde o gás atua como alvo para fragmentar os íons precursores.

4.3.3 – Extração em fase sólida (EFS) e evaporação

Devido às baixas concentrações dos contaminantes utilizadas nos experimentos de nanofiltração com HOR, da ordem de 200 ng/L, foi necessária realização de uma etapa de extração em fase sólida (EFS) das amostras de permeado e concentrado coletadas durante os experimentos. Esse procedimento teve como objetivo elevar as concentrações dos analitos, melhorando a detecção e quantificação por CL/EM-EM. Essa preparação de amostras para análise por CL/EM-EM é relativamente comum em trabalhos de detecção e quantificação de poluentes emergentes, e alguns deles foram selecionados para consulta durante o desenvolvimento e implantação do procedimento de EFS (Sodré *et al.*, 2010; Koh *et al.*, 2007; Vega-Morales *et al.*, 2010). Os principais parâmetros dos métodos de EFS são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros dos métodos de EFS estudados

Referência/ Parâmetro	Sodré <i>et al.</i> (2010)	Koh <i>et al.</i> (2007)	Vega-Morales <i>et al.</i> (2010)
Cartucho	RP	C18	C18
Ativação	6 mL MeOH + 6 mL H ₂ O	5 mL MeOH + 5 mL H ₂ O	3x 5 mL MeOH + 3x 5 mL H ₂ O
Extração	Vácuo 10 mL min ⁻¹	Vácuo 5-10 mL min ⁻¹	Vácuo 5 mL min ⁻¹
Secagem	N ₂ 20 min	Ar 30 min	Ar 10 min
Eluição	2x 3 mL MeOH	10 mL MeOH + 10 mL DCM	2 mL MeOH
Concentração	N ₂	Rotaevaporador (até 1 mL) e N ₂	X
Ressuspensão	0,2 mL MEOH+H ₂ O (30:70, v/v)	0,2 mL DCM/MeOH (90:10, v/v)	X
RP: fase reversa MeOH: metanol DCM: diclorometano			

O método de extração foi realizado com cartuchos de extração C18/18% Spe-ed®, da empresa Applied Separations, com 500mg de meio adsorvente e cartucho com 6 mL de capacidade volumétrica. Esse cartucho é semelhante aos empregados em outros estudos, sendo capaz de proporcionar boa recuperação dos hormônios estudados (E1, E2 e EE2). Após a secagem, foram feitas modificações na ressuspensão dos analitos, para que o meio fosse compatível com a etapa posterior de análise por CL/EM-EM.

Logo após a EFS, as amostras de 5 mL coletadas em *vials* eram submetidas à evaporação no sistema de rota evaporação, buscando maior concentração dos analitos e preparação do meio em 50:50 (água:metanol). Após a ressuspensão dos analitos, as amostras obtidas eram acondicionadas em vials de 2 mL, compatíveis com o sistema de amostragem automática do equipamento de CL/EM-EM, e encaminhadas para análise no LABTOX, buscando evitar a degradação dos analitos nas amostras.

Foram utilizados nesse procedimento os seguintes equipamentos: um bloco de extração com suporte de amostras, com capacidade para 12 extrações simultâneas, acoplado a uma bomba de vácuo; um rotaevaporador, com controle de aquecimento e rotação, acoplado a uma bomba de vácuo e sistema de água corrente para condensação do solvente evaporado. Tais equipamentos são exibidos na Figura 4.7.



Figura 4.7 - Bloco de extração (acima) e sistema rotaevaporador (abaixo).

5 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os experimentos de nanofiltração se iniciaram em Janeiro/2013, e foram realizados na seguinte ordem: Grupo I (BFA), Grupo I (HOR), Grupo II (HOR), Grupo II (BFA), sendo os experimentos do Grupo I realizados com água deionizada como matriz e os experimentos do Grupo II com água do lago Paranoá como matriz. Os experimentos do Grupo II foram realizados com AEII captada no lago Paranoá no mês de Julho/2013. Os resultados e discussão relativos aos experimentos com membranas de nanofiltração são apresentados nas seções a seguir agrupados de maneira comparativa, dependendo da variável que esteve em avaliação (membrana, pH ou matriz). Sendo assim, para cada contaminante (BFA e HOR) é apresentado um item dividido em três partes: comparação de membranas (NF-270 e DESAL-DK), comparação do valor de pH (6,5 e 10,5) e finalmente comparação da água de estudo (AEI e AEII).

A divisão em diferentes itens buscou, além de minimizar a quantidade de figuras apresentadas, facilitar a apreciação pelo leitor das diferenças causadas por cada um desses parâmetros avaliados. Em todas as figuras os resultados dos experimentos de nanofiltração estão apresentados como os valores médios obtidos do grupo de triplicatas (ou duplicatas) de experimentos avaliando uma determinada condição experimental, sendo incluídas barras de erros para os valores de volume permeado. Os resultados individuais dos experimentos são apresentados no Apêndice A.

As comparações dos resultados obtidos nos experimentos foram feitas com o teste estatístico não paramétrico Mann-Whitney, utilizando nível de significância $p=0,05$. Valores de p acima desse nível de significância denotam diferença entre os grupos de valores comparados.

Antes da apresentação e discussão dos resultados dos experimentos de nanofiltração, são apresentados os dados relativos à implantação dos métodos de análise e quantificação do bisfenol-A (BFA), e dos hormônios (HOR) estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2).

5.1 – RESULTADOS DA IMPLANTAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

5.1.1 – Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) - BFA

Os parâmetros do método de CLAE otimizado para detecção e quantificação do BFA são apresentados na Tabela 5.1. Foram testados fluxos isocráticos de 0,8 e 1 mL/min, optando-se pelo fluxo maior em função do menor tempo de análise proporcionado. Não se fizeram necessários testes com fluxos gradientes pois a eluição do BFA foi obtida facilmente já para baixas concentrações de ACN, não sendo necessário seu aumento de concentração.

Apesar da maior intensidade de sinal proporcionada pelo comprimento de 228 nm, o sistema também apresentou maiores variações na linha de base e maior ruído nessa condição, resultando em piores valores de quantificação quando comparado ao comprimento de onda de 280 nm. Com todas as mudanças realizadas no método, o tempo total de análise obtido foi de 10 minutos.

Tabela 5.1 – Parâmetros do método de CLAE

Parâmetro	Condição/Valor
Coluna	RP-18 (4mm diam. 125mm comp.)
Pré-coluna	C18
Temperatura da coluna	25°C
Fluxo	Isocrático 1 mL/min
Fase Móvel	Água deionizada/Acetonitrila HPLC (60:40) com Ácido Fórmico 0,05% (v/v)
Comprimento UV	280 nm
Volume de injeção	100 µL
Duração da análise	10 minutos

O método passou por duas calibrações, uma para os experimentos com AEI e outro para os experimentos realizados com AEII. Todos os padrões de calibração foram preparados com água deionizada. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir da relação sinal/ruído (S/R). O coeficiente empregado para o LD foi 3, enquanto o coeficiente utilizado na obtenção do LQ foi 10.

A calibração para os experimentos com AEI contou com 7 níveis de concentração, injetados em triplicata, nas seguintes concentrações: 12; 15; 25; 50; 100; 300 e 500 µg/L. Um ajuste linear dos pontos obtidos gerou uma reta com coeficiente de

determinação (R^2) superior a 0,998. O limite de detecção (LD) obtido foi de 1,54 $\mu\text{g/L}$, enquanto o limite de quantificação (LQ) foi de 2,56 $\mu\text{g/L}$. Já a calibração utilizada nos experimentos com AEII foi realizada com 5 níveis de concentração, também injetadas em triplicata, nas concentrações a seguir: 50; 100; 200; 350; 550 $\mu\text{g/L}$. O ajuste linear dos pontos obtidos gerou uma reta com R^2 superior a 0,997. Para essa calibração, o LD foi de 0,95 $\mu\text{g/L}$, enquanto o LQ apresentou o valor de 1,59 $\mu\text{g/L}$.

5.1.2 – Cromatografia líquida com espectrometria de massas tandem (CL/EM-EM) – HOR

Os parâmetros utilizados na etapa de CLAE estão apresentados na Tabela 5.2, enquanto os parâmetros de voltagem otimizados das lentes estão mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.2 – Condições das análises da etapa de cromatografia líquida (CL).

Parâmetro	Condição/Valor
Coluna	C18, (4,6x150mm, 5 μ porosidade)
Pré-coluna	C18
Temperatura da coluna	40°C
Fase Móvel	Água deionizada/Metanol HPLC, proporções variáveis (v/v)
Fluxo	Gradiente 0,6 mL/min (H2O:MeOH) 0-0,2 min: 50:50; 0,2-1 min: 15:85; 1-8 min 15:85; 8-9 min: 50:50, 9-14 min: 50:50
Volume de injeção	10 μL
Duração da análise	14 minutos

Tabela 5.3 - Condições do espectrômetro para as análises de espectrometria de massas (EM)

Composto	Q1 (m/z)	Q3 MASS I	Q3 MASS II	Q3 MASS III	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
Estrona (E1)	269,0	144,8	142,9	--	-105	-52;-80	-11;-11
Estradiol (E2)	142,9	182,9	144,8	142,9	-120	-54;-56; -74	-5;-1;-9
Etinilestradiol (EE2)	295,1	144,9	142,9	--	-105	-58;-78	-9;-1

Os valores dos parâmetros efetivos da fonte obtidos a partir das injeções estão mostrados na Tabela 5.4. Uma curva de calibração de 5 pontos (1, 4, 10, 24, 40 $\mu\text{g/L}$) era gerada para a análise das concentrações de HOR de cada experimento. Todos os padrões eram preparados com água deionizada, a partir da solução de trabalho, de

concentração 1 mg/L, que por sua vez era preparada a partir de uma solução estoque de 1 g/L contendo os três analitos. A injeção dos padrões era realizada duas vezes, uma antes da análise do permeado e outra logo antes da análise do concentrado. Os LQ gerais obtidos para esse método e condição de calibração foram de 250 ng/L para E1, 500 ng/L para E2 e 1000 ng/L para EE2, enquanto o R² obtido nas curvas de calibração foi sempre superior a 0,99 em todas as calibrações realizadas. Esses LQ não incluem o fator de ampliação proporcionado pela extração em fase sólida.

Tabela 5.4 - Parâmetros da fonte obtidos para análise de HOR por CL/EM-EM

Parâmetros da Fonte	Método
Potencial de entrada (EP)	-10
Gás nebulizante (CUR)	15
Gás de colisão (CAD)	High
Voltagem do spray ionizante (IS)	-4500,0
Temperatura (°C) (TEM)	750
Gás fonte de íons (GS1)	40
Gás fonte de íons (GS2)	50

5.1.3 – Extração em fase sólida (EFS) e evaporação

Os parâmetros utilizados nas EFS são informados na Tabela 5.5

Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados na EFS e evaporação

Parâmetro	Condição/Valor
Volume de amostra	200 mL
Ativação dos cartuchos	5 mL metanol, 5 ml água
Pressão de extração	-125 mmHg
Fluxo de amostra	5-8 mL/min
Secagem dos cartuchos	5 min de ar em -380 mmHg
Eluição dos analitos	5 mL metanol, pressão atmosférica
Evaporação do solvente	50 °C e -600 mmHg
Ressuspensão dos analitos	0,5 mL metanol e 0,5 mL água

O método otimizado proporcionou boa recuperação dos três analitos, entre 93,5 e 104,7%. Na Tabela 5.6 estão apresentados os valores de recuperação dos três analitos, em um teste realizado com o método já otimizado e concentração de 500 ng/L de cada hormônio.

Tabela 5.6 – Recuperação de estrona, estradiol e etinilestradiol com o método de EFS

Amostra	Analito		
	Estrona (E1)	Estradiol (E2)	Etinilestradiol (EE2)
1	9,37	8,21	9,81
2	10,2	10,1	10,4
3	10,4	9,75	11,2
Concentração medida/corrigida (µg/L; ng/L)	9,99/499,5	9,35/467,7	10,47/523,5
Recuperação média (%)	99,9	93,53	104,7

5.2 – BISFENOL-A

5.2.1 – Efeito da Membrana sobre volume permeado e rejeição

Primeiramente foram realizados todos os experimentos com a membrana DESAL-DK (membrana D), para os dois valores de pH estudados. Posteriormente, foi realizada toda a sequência de experimentos com a membrana NF-270 (membrana N). Ambas as sequências de experimentos foram realizadas com a matriz de água deionizada (AEI). Os ensaios foram realizados em triplicata, buscando maior consistência do grupo de dados obtidos, enquanto os parâmetros operacionais foram controlados ao longo do período dos experimentos para que seguissem aqueles apresentados no item 4.2.1.

Na Figura 5.1a estão apresentados os valores médios dos volumes permeados ao longo dos experimentos, enquanto na Figura 5.1b são exibidas as concentrações de BFA no permeado e concentrado, assim como a rejeição, para o valor de pH 6,5 na matriz de água deionizada (AEI). Percebe-se a partir da Figura 5.1a que a produção de permeado da membrana N é muito superior àquela apresentada pela membrana D. Em média, a membrana N produziu fluxo três vezes superior ao da membrana D, chegando a primeira a produção de aproximadamente $142 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto a segunda produziu cerca de $42 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ($p = 3\cdot 10^{-9}$). Esse resultado é consistente com as características das membranas apresentadas no item 4.1.2, onde se observa que a membrana N possui fluxo típico de aproximadamente 2,5 vezes superior ao da membrana D. Dentre outros fatores, a maior produção de fluxo permeado para as mesmas condições se deve ao diâmetro médio dos poros maior da membrana N, o que a torna inclusive classificada como uma membrana de nanofiltração aberta, enquanto a membrana D é uma membrana restritiva.

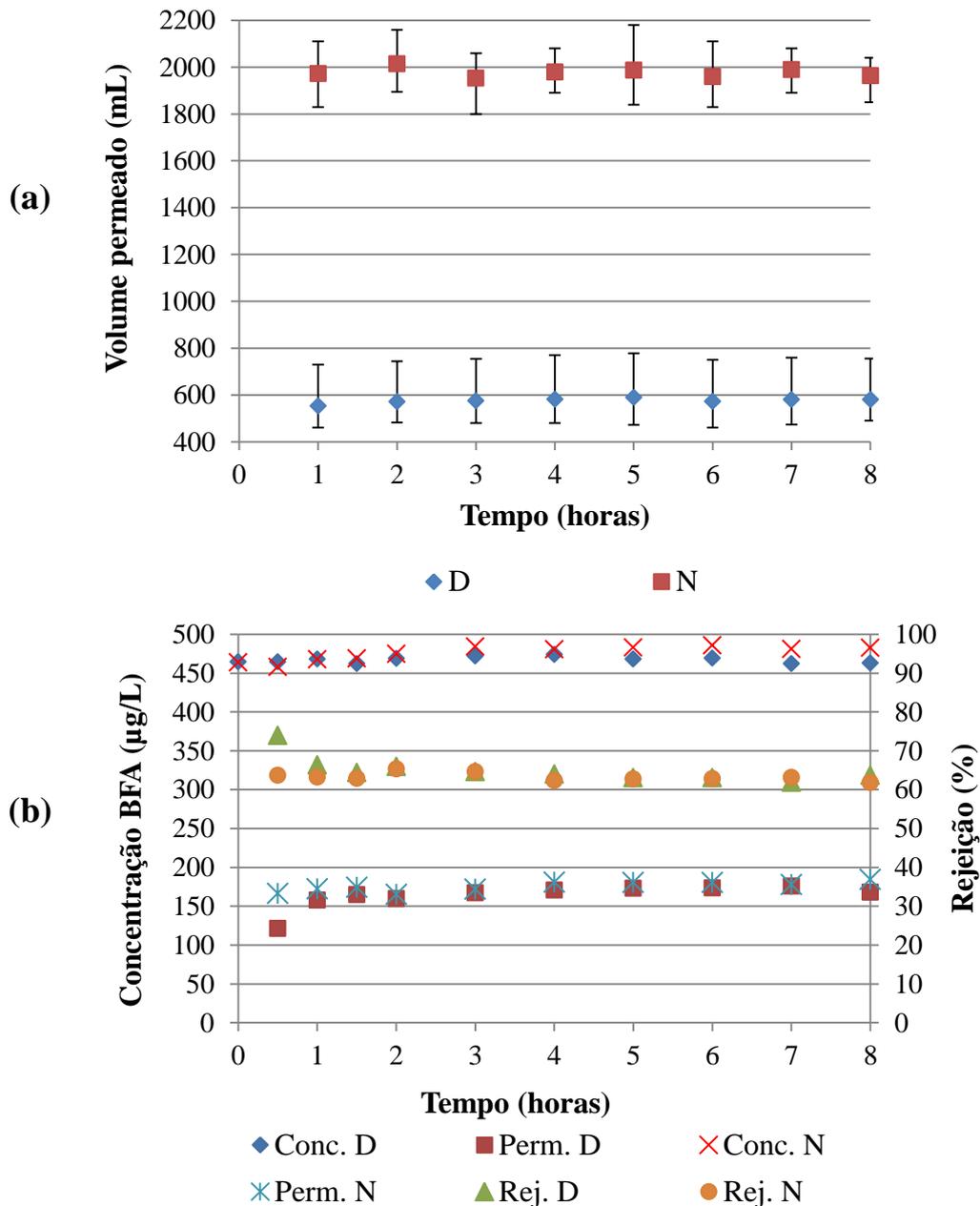


Figura 5.1 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) nas membranas D e N, pH 6,5 e água de estudo I (AEI).

Pela análise da Figura 5.1b, é possível verificar que ambas as membranas apresentaram desempenho bastante semelhante, apesar de suas características distintas. A concentração de BFA no reservatório permaneceu durante todo o experimento entre 450 e 500 µg/L, apresentando tendência suave de aumento em relação à concentração inicial. Em um sistema com recirculação de concentrado e permeado, a tendência de aumento é normal, pois há retenção de considerável volume permeado fora do sistema (com menor concentração de BFA) durante o período entre amostragens. O volume permeado retido fora do sistema reduz a disponibilidade da AEI no sistema, elevando a

concentração no reservatório mesmo que a quantidade de massa de BFA no sistema sofra pouca variação.

A concentração de BFA no permeado tendeu a um valor estável aos 60 minutos de experimento para a membrana D e para a membrana N a estabilidade foi atingida já aos 30 minutos de operação. O mais rápido equilíbrio atingido pela membrana N pode, dentre outros fatores, ser atribuído ao elevado fluxo permeado de $142 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto sobre a membrana D o fluxo consideravelmente menor, de $42 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, proporcionou equilíbrio das concentrações mais tardiamente. Assim, foi possível observar, entre 30 e 60 minutos, um período de maior ocorrência da adsorção na membrana D.

A concentração de BFA no permeado, para as duas membranas utilizadas, se manteve na faixa de 150 a 200 $\mu\text{g/L}$ durante praticamente todo o período do experimento. Dessa forma, a rejeição de BFA apresentou valores próximos a 60% durante as 8 horas de experimento. As eventuais diferenças nos valores de rejeição, portanto, não possuem significância estatística ($p=0,158$). Esse valor de rejeição para a membrana N foi por um lado superior ao valor de 50% verificado por Nghiem *et al.* (2005) e Nghiem *et al.* (2008), mas por outro foi inferior ao valor de 80% de rejeição do BFA observado por Yüksel *et al.* (2013).

É um fato relatado na literatura que a pressão sobre a membrana diminui a rejeição, por aumentar a concentração de polarização (Schäfer *et al.*, 2011a). Entretanto, os trabalhos de Nghiem e colaboradores utilizaram pressão de 5 bar e não obtiveram maiores valores de rejeição em comparação aos 8,2 bar de pressão utilizados no presente trabalho, ao se operar o sistema com os demais parâmetros operacionais semelhantes. Da mesma forma, no estudo desenvolvido por Yüksel *et al.* (2013) o sistema foi operado com pressão de 10 bar sobre a membrana, obtendo rejeição ainda maior que a observada nestes trabalhos. Como os demais parâmetros operacionais dos trabalhos em questão foram semelhantes, a diferença na rejeição poderia ser atribuída às diferenças de temperatura de operação (maior nesse estudo) ou a realização de compactação da membrana antes da operação (Yüksel e colaboradores não realizaram pré-compactação da membrana).

Nos experimentos com valor de pH 10,5 buscou-se acentuar os efeitos de rejeição de contaminantes por repulsão eletrostática. Conforme apresentado anteriormente, para esse valor de pH, as membranas possuem potencial zeta acentuadamente negativo (abaixo de -23 mV para as duas membranas). Também nesse valor de pH, maior fração do BFA ($pK_a=10,1$) encontra-se dissociado, assumindo carga negativa. Os valores médios de produção de permeado são apresentados na Figura 5.2a, enquanto os resultados médios de rejeição de BFA para as duas membranas são mostrados na Figura 5.2b. Os resultados de cada experimento encontram-se no Apêndice A.

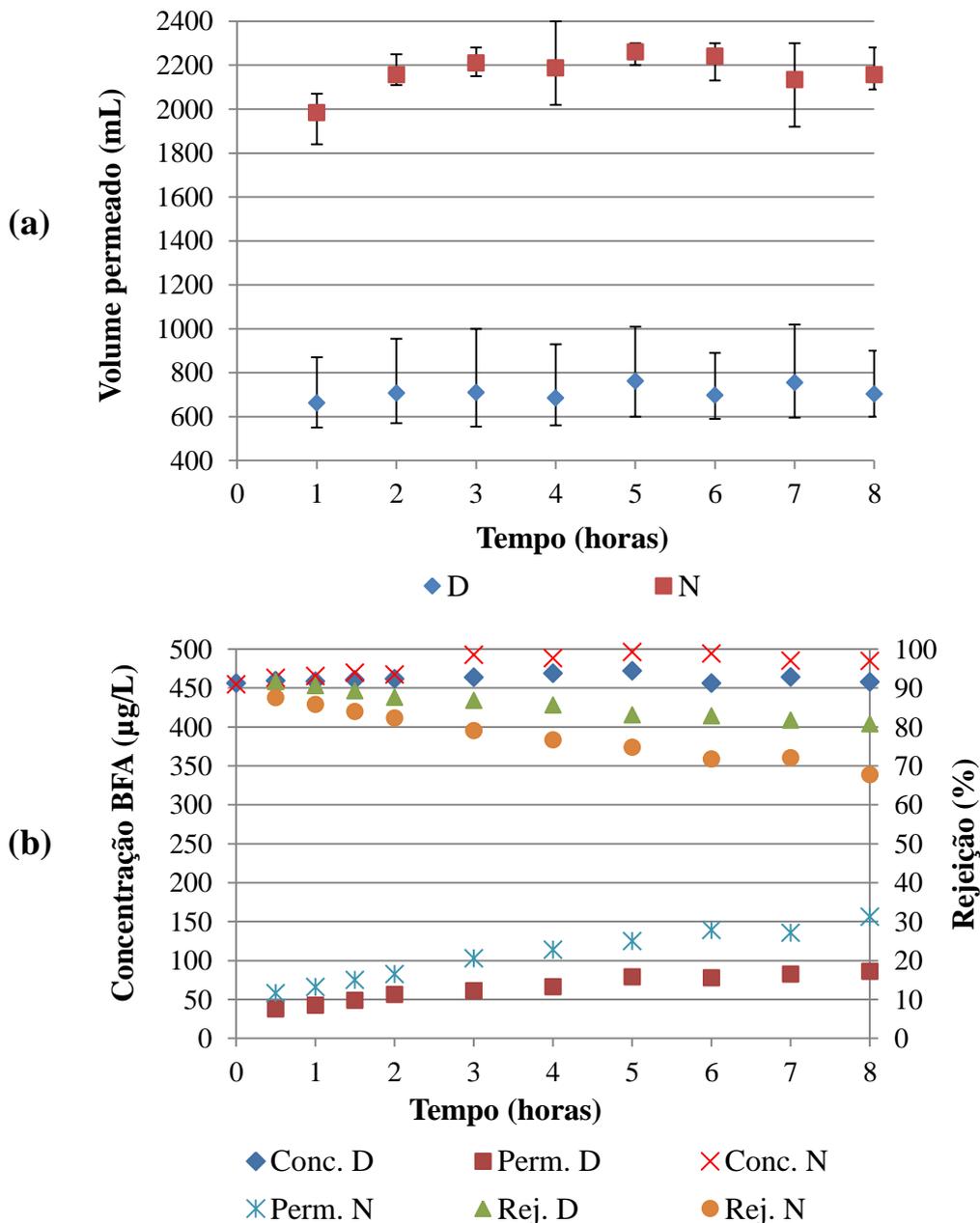


Figura 5.2 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) nas membranas D e N, pH 10,5 e água de estudo I (AEI).

Analisando-se a Figura 5.2a, percebe-se novamente a maior produção de permeado pela membrana N. Os valores de fluxo produzidos por essa membrana foram de aproximadamente $157 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto a membrana D foi capaz de produzir em média $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, apresentando forte significância estatística ($p=3\cdot 10^{-9}$).

Observando-se a Figura 5.2b, nota-se que o concentrado apresentou concentrações médias entre 450 e 500 $\mu\text{g/L}$ durante as oito horas de operação. Já a concentração de BFA no permeado ao final das 8 horas de experimento, aproximou-se de 100 $\mu\text{g/L}$ para a membrana D, ultrapassando os 150 $\mu\text{g/L}$ de concentração quando foi utilizada a membrana N. Nesse contexto, a rejeição de BFA pela membrana D atingiu cerca de 80% ao final do experimento, ao passo que o valor da rejeição da membrana N foi pouco inferior a 70%, apresentando essa diferença de rejeição significância estatística ($p=9\cdot 10^{-4}$). A Figura 5.2b indica, ainda, que as rejeições de BFA pelas duas membranas não atingiram um valor de equilíbrio, sendo, portanto, necessária a extensão dos experimentos por mais algumas horas.

Nghiem *et al.* (2005), trabalhando com a membrana N, relataram valor de rejeição de aproximadamente 100% para o BFA trabalhando com valor de pH igual a 11, independentemente da duração do experimento, que foi conduzido por 31 horas. Os autores também indicaram que por causa das interações eletrostáticas, não foi observada adsorção considerável de BFA na superfície da membrana, constatação semelhante à de McCallum *et al.* (2008) trabalhando com valor de pH 11, membrana N e contaminante E2. Dessa forma, a menor rejeição neste trabalho não poderia ser atribuída à simples adsorção/partição do BFA através da membrana, uma vez que a repulsão de cargas prejudica fortemente a adsorção. Entretanto, a pressão usada nesses dois estudos foi de 5 bar, enquanto no presente trabalho foi utilizada pressão de 8,2 bar. O aumento da pressão poderia, então, reduzir a extensão da rejeição por repulsões eletrostáticas, merecendo essa abordagem investigações posteriores.

Finalmente, no período de 8 horas de experimento e valores de pH acima do pKa do BFA, a membrana D apresentou desempenho superior na rejeição de BFA, apesar de produzir fluxo permeado muito inferior àquele da membrana N. Já para a condição de pH próximo à neutralidade, a diferença na rejeição do BFA de ambas as membranas não foi estatisticamente significativa, com a membrana N atingindo estabilização da rejeição

mais rapidamente e produzindo fluxo permeado bastante superior ao produzido pela membrana D.

5.2.2 – Efeito do pH sobre volume permeado e rejeição

Os valores de pH foram todos ajustados adicionando-se NaOH ao reservatório, ainda nos trinta minutos antes do início do experimento (fase de compactação da membrana). Para os experimento com AEI e pH 6,5, adicionou-se NaOH com o intuito de elevar o pH natural da água deionizada, de aproximadamente 5,5, até aquele valor, próximo ao valor natural da AEII.

Os resultados obtidos utilizando-se a membrana D, para os dois valores de pH, estão apresentados na Figura 5.3. A partir da Figura 5.3a percebe-se que o fluxo permeado para o valor de pH 10,5 (aproximadamente $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) foi estatisticamente ($p=0,001$) superior àquele obtido trabalhando-se com o valor 6,5 (aproximadamente $43 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). De maneira contrária, López-Muñoz *et al.* (2009) observaram redução do fluxo água em membranas de nanofiltração para valores de pH acima do valor necessário para obtenção de carga nula na superfície da membrana (ponto isoelétrico). Esse fenômeno seria decorrente da interação dos grupos funcionais dissociados na superfície da membrana, causando redução dos poros superficiais, com conseqüente queda no fluxo permeado. Nanda *et al.* (2010) observaram aumento progressivo do fluxo permeado de água em duas diferentes membranas de nanofiltração, conforme se acidificava a solução filtrada. Os autores apontaram a compactação da camada superficial de poliamida como efeito promotor do aumento do fluxo permeado, uma vez que o fluxo é inversamente proporcional à espessura da camada superficial. Dessa forma, o aumento observado do fluxo permeado para valores alcalinos de pH não encontra respaldo na literatura consultada, merecendo uma avaliação específica posteriormente.

Em relação à rejeição do BFA, é apresentada na Figura 5.3b uma comparação entre a capacidade da membrana D em remover o BFA da AEI quando são empregados os dois valores distintos de pH. Pode-se perceber que os valores de concentração de BFA no reservatório permanecem praticamente constantes para os dois valores de pH, ligeiramente superiores a $450 \mu\text{g/L}$ ao longo de todo experimento. Porém, os valores de concentração do BFA no permeado são razoavelmente distintos; para o valor de pH 6,5, os valores de concentração no permeado variam pouco e permaneceram pouco

superiores a 150 µg/L; para o valor de pH 10,5 a concentração de BFA inicialmente esteve abaixo dos 50 µg/L e elevou-se para aproximadamente 100 µg/L na oitava hora de experimento.

Durante o período estudado, portanto, o valor de pH 10,5 promoveu rejeição significativamente maior ($p=1 \cdot 10^{-10}$), entre 90 e 80%, frente a aproximadamente 60% observados quando se utilizou o valor de pH 6,5. Não se pode afirmar, no entanto, que o pH de 10,5 mantenha maior rejeição no longo prazo, como discutido anteriormente, devido à tendência decrescente da rejeição ao longo das 8 horas avaliadas.

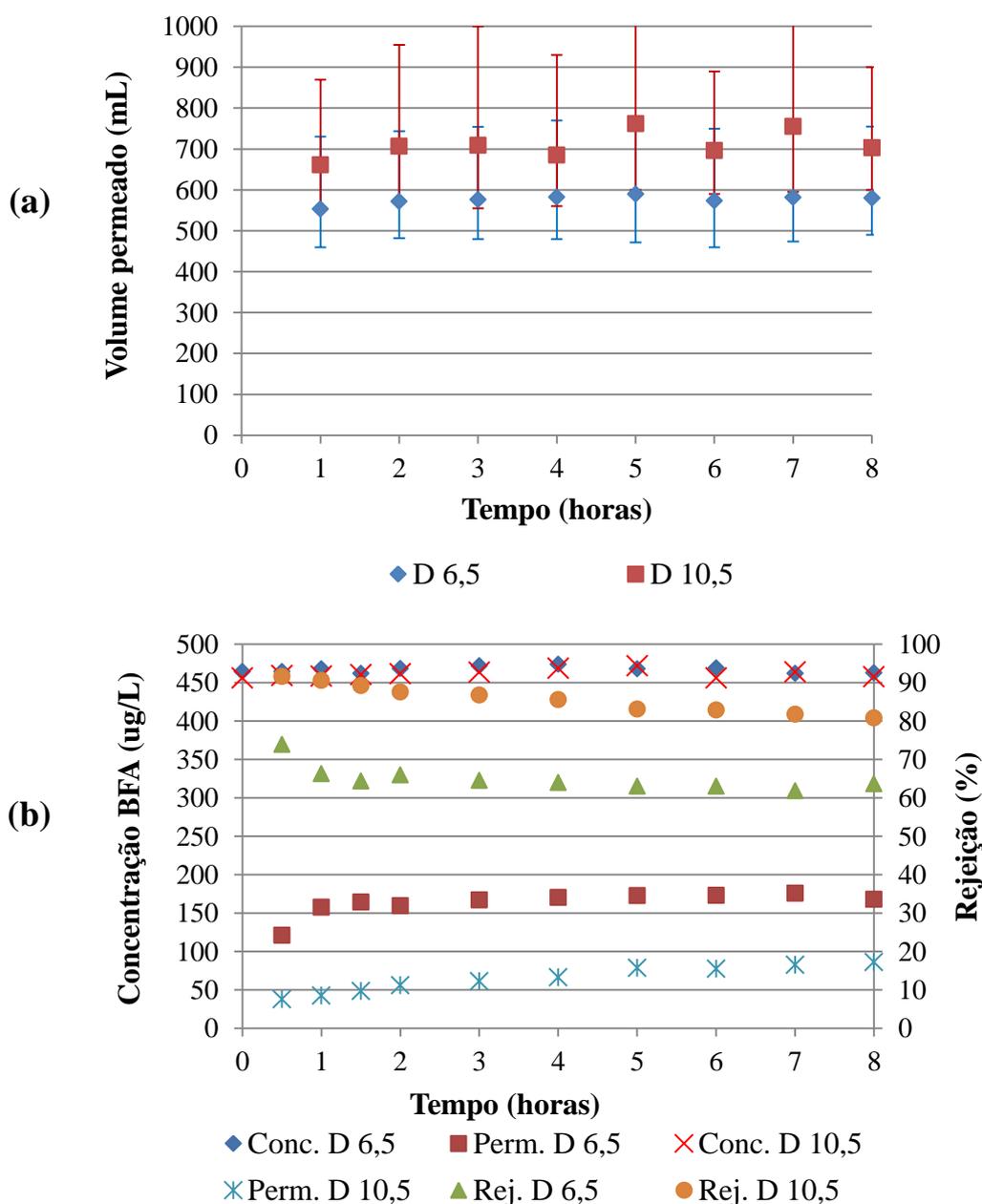


Figura 5.3 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) com membrana D, pH 6,5 e 10,5, água de estudo I (AEI).

Os resultados obtidos nos experimentos com a membrana N estão expostos na Figura 5.4. O volume permeado, mostrado na Figura 5.4a, assim como o observado nos experimentos com a membrana D, se mostrou superior quando o valor de pH de 10,5 foi utilizado. Para esse valor de pH, o fluxo permeado atingiu em média valores da ordem de $157 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto que para o valor de pH 6,5, foram obtidos valores da ordem de $142 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. A diferença de fluxo permeado apresentou significância estatística ($p=1,6\cdot 10^{-5}$), indicando que a elevação do valor do pH influenciou na produção de permeado quando se utilizou a membrana D.

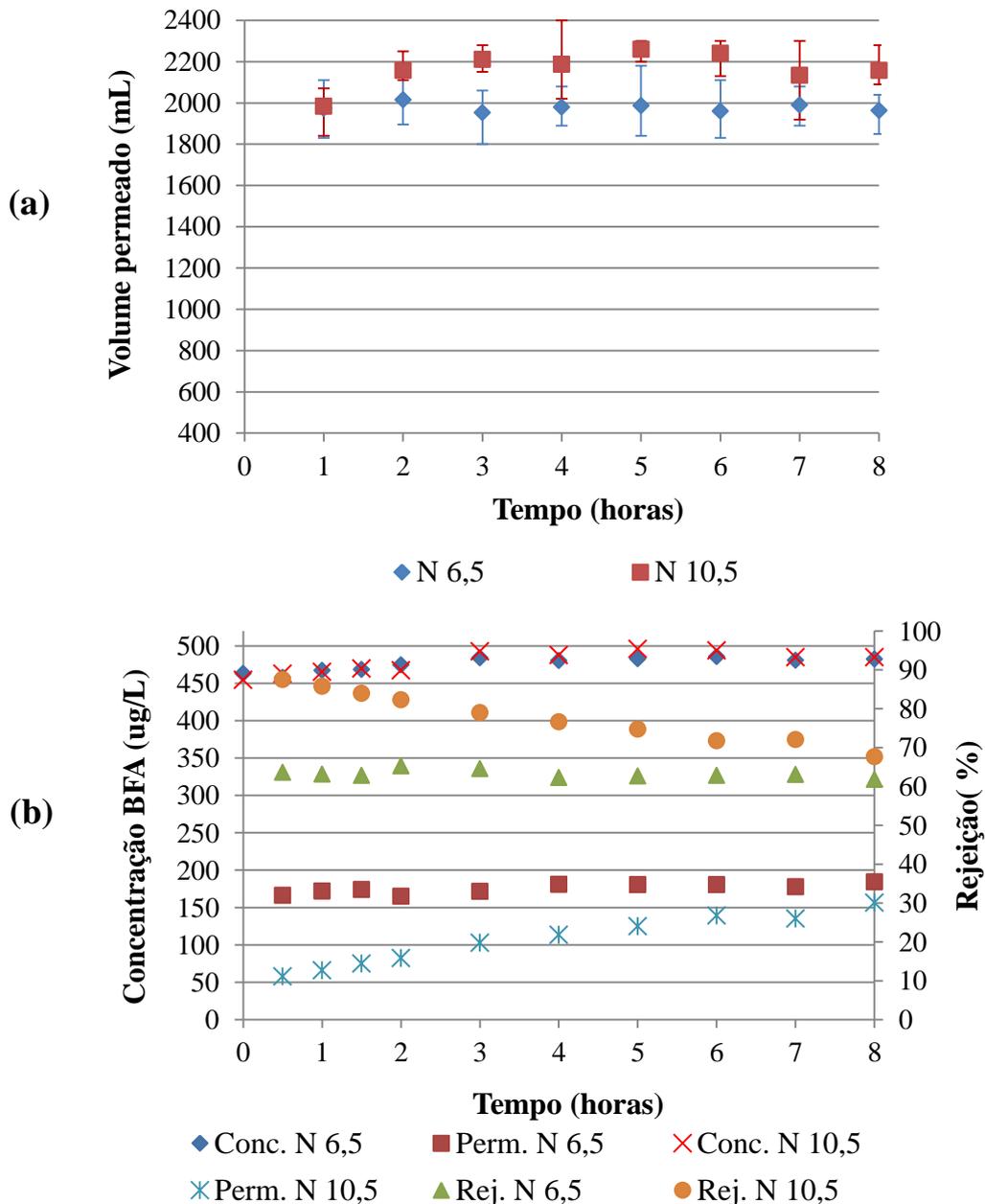


Figura 5.4 – Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) com membrana N, pH 6,5 e 10,5, água de estudo I (AEI).

A concentração de BFA no concentrado, exibida na Figura 5.4b, se manteve ao longo do experimento com pouca variação, ficando próxima a 450 µg/L. Já a concentração de BFA no permeado para os experimentos com pH 10,5 variou consideravelmente, aumentando de 50 µg/L na primeira meia hora para valor acima de 150 µg/L na oitava hora. Dessa forma, a rejeição com pH elevado, que esteve próxima a 90% na primeira hora de experimento, caiu para menos de 70% na oitava hora, se aproximando rapidamente da rejeição obtida com o valor de pH 6,5. Entretanto, nas oito horas estudadas, a diferença de rejeição apresentou significância estatística ($p=1,2 \cdot 10^{-9}$), mas esse resultado deve ser analisado com cautela.

Resumidamente, a elevação do valor de pH de 6,5 para 10,5 resultou em aumento do fluxo permeado, tanto para a membrana D como para a membrana N. Tal aumento não encontra respaldo na literatura consultada, uma vez que seria esperada a redução do fluxo permeado em função da compressão causada na membrana pelas cargas superficiais. Observou-se aumento no valor de rejeição do BFA, durante o período de 8 horas de experimento, mais expressivo quando se utilizou a membrana D, que, no entanto, apresentou fluxo permeado inferior ao obtido utilizando-se a membrana N. Ressalta-se que seria necessária a condução de experimentos por maior período de tempo, uma vez que durante as 8 horas avaliadas não foi possível observar um comportamento estabilizado de rejeição de BFA.

5.2.3 – Efeito da água de estudo (AE) sobre volume permeado e rejeição

Os experimentos variando a água de estudo (água deionizada - AEI – e água do lago – AEII) foram realizados buscando-se avaliar o impacto da presença de matéria orgânica sobre a membrana, tanto em relação ao fluxo permeado como na rejeição de contaminantes (BFA nesse caso). Ao contrário de outros estudos (Nghiem *et al.*, 2005; Nghiem *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2006) onde esse tipo de experimento foi realizado com uma matriz sintética (água deionizada adicionada de substâncias húmicas e eletrólitos), o presente estudo trabalhou com uma matriz real.

A água utilizada no trabalho foi captada no Lago Paranoá, conforme descrito no item 4.2.2. A água do lago Paranoá (AEII) tem como características principais a baixa turbidez, dureza e alcalinidade, além da presença de algas. Para se adequar ao tratamento de nanofiltração, foi realizado pré-tratamento de bancada por filtração a vácuo em membranas microporosas. A Tabela 5.7 apresenta as principais características da água do lago Paranoá utilizada nos experimentos com BFA, após a microfiltração.

Tabela 5.7 – Características da água do lago Paranoá utilizada nos experimentos com BFA, após microfiltração em bancada.

Parâmetro	Experimento 1	Experimento 2
pH	6,6	6,7
Alcalinidade (total)	26	27
Dureza (total)	25	26
Dureza (cálcica)	17	17
COD	1	1
COD: carbono orgânico dissolvido *Todas as medidas em mg/L, exceto pH		

Os experimentos com o BFA foram conduzidos em valor de pH 6,5 utilizando-se a membrana N, pois na etapa utilizando a AEI essa membrana proporcionou volume permeado muito superior ao da membrana D, com qualidade do permeado similar. O valor de pH 6,5 foi escolhido por estar próximo ao natural da água do lago, e pelo fato de o pH 10,5 não ter, a longo prazo, promovido o aumento da rejeição de BFA. Os resultados obtidos de experimentos realizados em duplicata estão expostos na Figura 5.5.

É possível perceber na Figura 5.5a que o fluxo permeado foi superior ($p=1,5 \cdot 10^{-5}$) quando se trabalhou com a AEI, de $142 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, contra $128 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ quando foi utilizada AEII. A redução de fluxo permeado é esperada quando se trabalha com matriz contendo matéria orgânica. Geralmente de alta massa molecular, a matéria orgânica natural não consegue permear através da membrana, acumulando-se sobre a superfície da membrana, formando uma película. Essa película passa a atuar como uma nova membrana, aumentando a resistência à passagem de água e alterando as características superficiais da membrana como potencial zeta, hidrofobicidade, dentre outros (Nghiem *et al.*, 2008; Bellona *et al.*, 2010).

A matéria orgânica presente na AEII apresentou efeitos sobre a rejeição do BFA. A rejeição de longo prazo foi incrementada em aproximadamente 10% quando comparada aos experimentos utilizando AEI (água deionizada). Atingiram-se valores de rejeição pouco acima de 70%, com estabilidade já ao final de 2 horas de operação, comportamento semelhante ao observado na rejeição empregando AEI. Dessa forma, a matéria orgânica naturalmente presente na AEII, apesar de seu efeito negativo sobre o fluxo permeado, promoveu o aumento na rejeição de BFA pela membrana N, diferença significativa no teste estatístico Mann-Whitney ($p=4,9 \cdot 10^{-8}$).

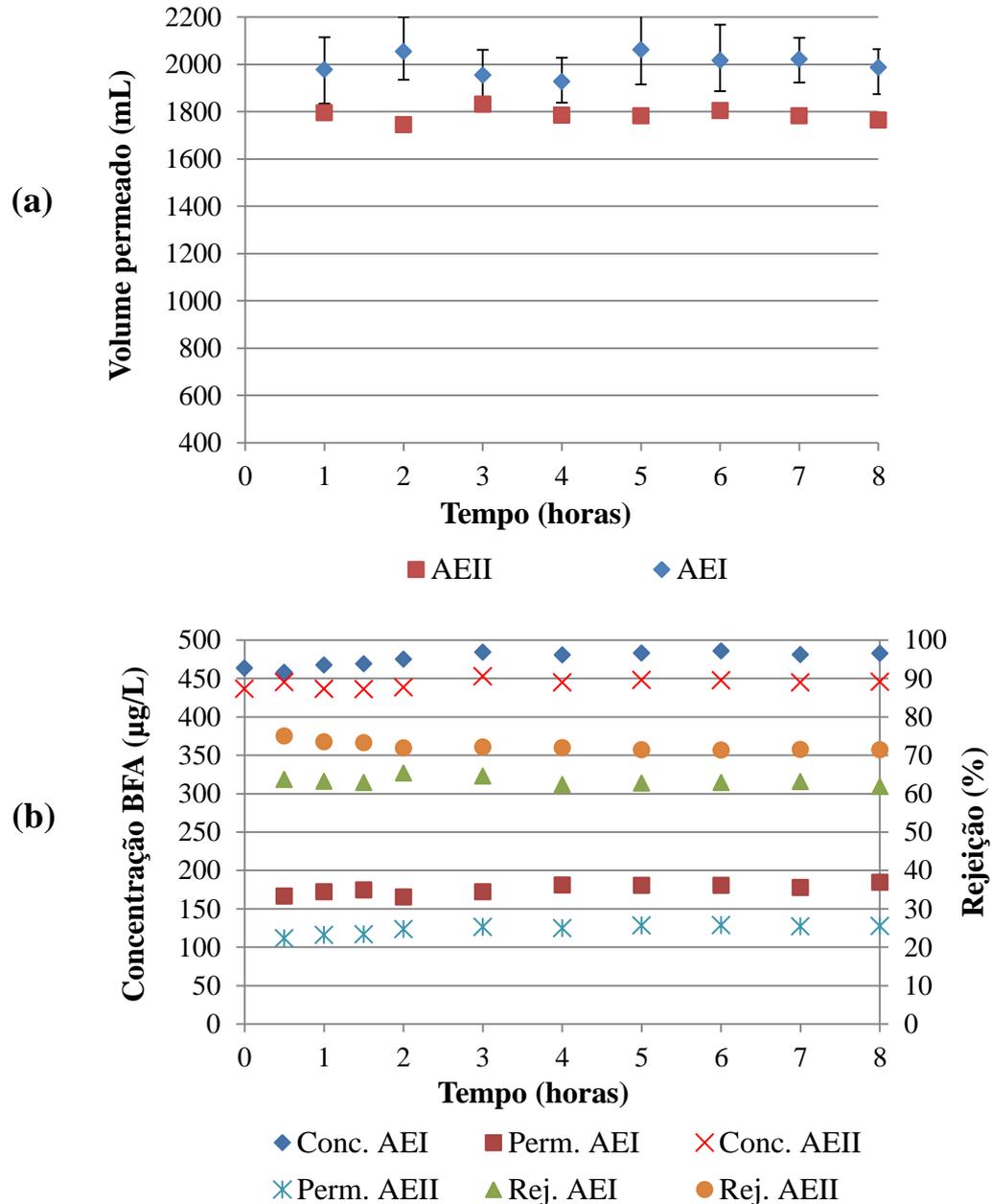


Figura 5.5 - Volume permeado (a) e rejeição de BFA (b) com membrana N, pH 6,5 e águas de estudo I e II (AEI e AEII).

O mesmo efeito causado pela presença de matéria orgânica foi observado por Nghiem *et al.* (2008), em que a adição de 20 mg/L de ácidos húmicos proporcionou aumento da rejeição de BFA da membrana N em aproximadamente 10%. Entretanto, como foi usada maior carga de matéria orgânica, o impacto no fluxo foi mais severo, atingindo 60% de redução em relação ao fluxo de água deionizada. Bellona *et al.* (2010), trabalhando com efluente secundário microfiltrado (COT=10 mg/L, 50 mg/L Ca), obtiveram redução de fluxo de aproximadamente 30%, enquanto a rejeição de BFA pela membrana N foi reduzida em 10%. Os autores atribuíram a redução na rejeição à concentração de

polarização causada pelo *fouling*, o que aumentaria a difusão do BFA através da membrana.

Em suma, a presença de matéria orgânica inevitavelmente causa redução no fluxo permeado, pelo aumento da resistência à passagem de água pela membrana. A extensão da redução do fluxo permeado é dependente da espessura e densidade da camada orgânica, dependendo de fatores como quantidade da matéria orgânica e condições de pH, dentre outros. A formação de camadas densas e espessas associadas a alta concentração de matéria orgânica na alimentação parece reduzir a rejeição de compostos como o BFA, uma vez que aumentaria o efeito de concentração de polarização. Por outro lado, conforme observado neste estudo, baixa carga de matéria orgânica pode se converter em efeito benéfico sobre a rejeição, provavelmente devido à formação de *fouling* de pequena extensão, causando principalmente bloqueio dos poros da membrana.

5.3 – Estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2)

5.3.1 – Efeito da Membrana sobre volume permeado e rejeição

Os experimentos com os hormônios (E1,E2 e EE2), realizados em duplicatas, se iniciaram com a membrana D, seguidos pela membrana N, adotando-se o valor de pH 6,5. Os experimentos com hormônios seguiram os parâmetros operacionais descritos na metodologia, utilizando a CL/EM-EM para detecção e quantificação dos compostos estrona, estradiol e etinilestradiol. Para viabilizar a realização dos experimentos com baixas concentrações de hormônios foi incluída no procedimento analítico uma etapa de extração em fase sólida precedendo a quantificação do estrogênios usando a CL/EM-EM.

Os valores médios obtidos (n=2) para o volume permeado e rejeição dos estrogênios para as membranas N e D, com o valor de pH 6,5, são apresentados na Figura 5.6. A totalidade dos resultados está disponível no Apêndice A. Percebe-se na Figura 5.6a que a membrana N produziu fluxo permeado significativamente ($p=2 \cdot 10^{-6}$) superior (em média $136 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) ao produzido pela membrana D ($71 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Entretanto, se comparados aos fluxos permeados obtidos nos experimentos com membrana D e pH 6,5 realizados com o BFA, houve um incremento na médio no fluxo de $29 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,

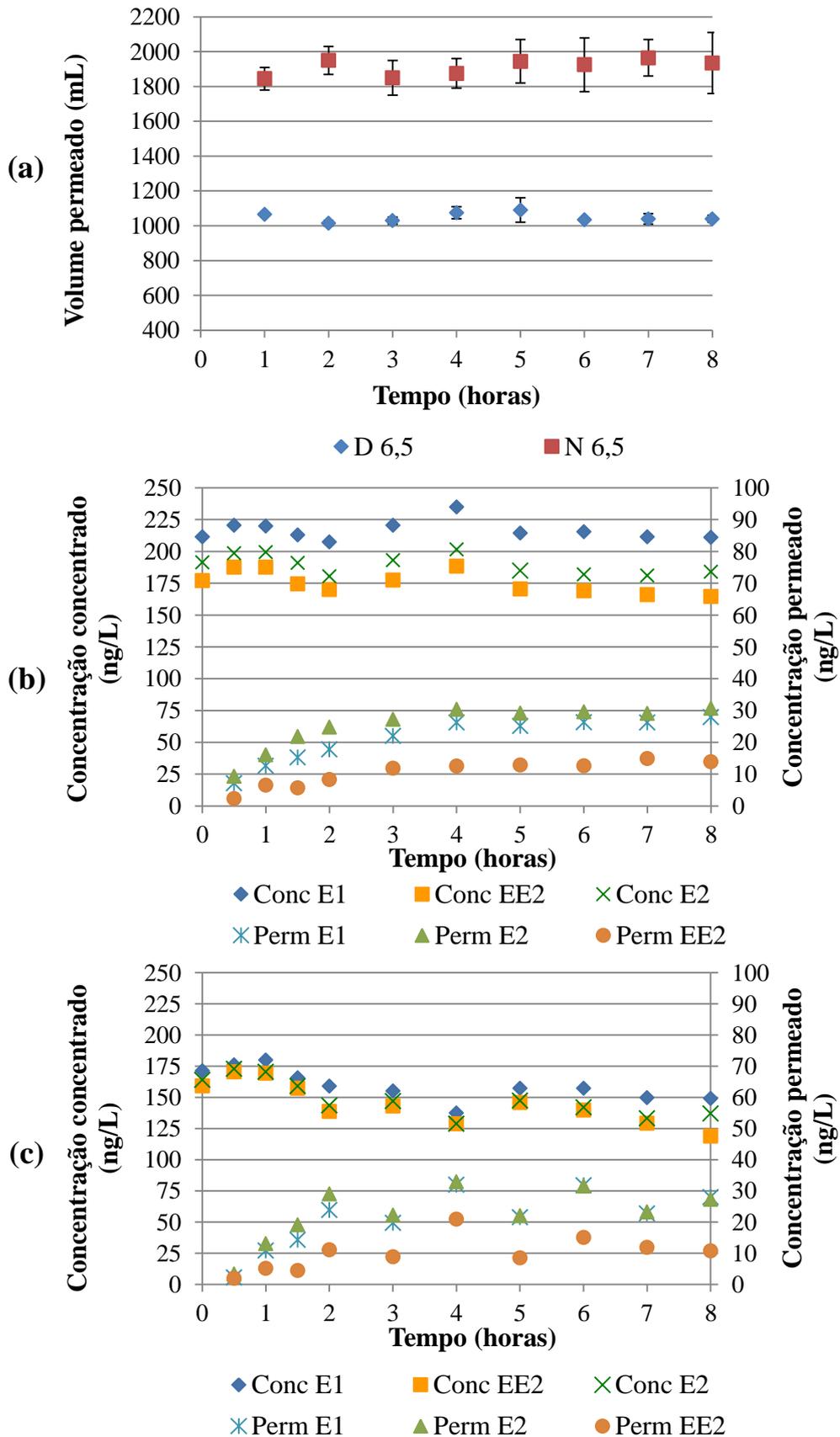


Figura 5.6 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D (b) e rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N (c), para valor de pH 6,5 e água de estudo I (AEI).

considerado estatisticamente significativo (de 42 para 71 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, com $p=1,2 \cdot 10^{-7}$).

As Figuras 5.6b e 5.6c mostram o comportamento dos hormônios E1, E2 e EE2 ao longo dos experimentos realizados com valor de pH 6,5. Dos dados obtidos é possível verificar que o hormônio EE2 apresentou maior rejeição, atingindo valores de 90% para as duas membranas utilizadas. Os hormônios E1 e E2 apresentaram rejeições semelhantes tanto utilizando membranas N como membranas D, pouco superiores a 80%. Entretanto, não foi observada significância estatística entre as duas membranas na capacidade de rejeição dos três analitos ($p=0,32$). Amorim (2007) também observou valores de rejeição de E2 levemente superiores a 80%, trabalhando com a membrana D e pressão de 6,8 bar, mantendo os demais parâmetros similares. Assim, a pressão parece não ter exercido influência sobre a rejeição, conforme constatado por McCallum *et al.* (2008) para o E2.

Nghiem *et al.* (2004b) também obtiveram rejeição acima dos 80% para E1 e E2, utilizando a membrana N (pressão de 5 bar). Novamente, a pressão sobre a membrana parece não ter exercido efeito de redução sobre a rejeição proporcionada pela membrana N, diferentemente do relatado por Schäfer *et al.* (2011a). Esses autores observaram uma relação inversa entre pressão sobre a membrana e a rejeição de E2. Segundo eles, a maior pressão elevaria a concentração de polarização na membrana, elevando os valores de adsorção e conseqüentemente reduzindo a rejeição total.

De maneira geral, tanto a membrana D como a membrana N apresentaram valores de rejeição semelhantes, para os três estrogênios estudados. Entretanto, a produção de fluxo de permeado foi consideravelmente inferior à da membrana N, atingindo apenas metade do produzido por essa membrana.

Na Figura 5.7 estão representados os resultados médios para as duas membranas quando se adotou o valor de pH 10,5. Percebe-se na Figura 5.7a que a produção de permeado foi novamente bastante diferente ($p=2 \cdot 10^{-6}$) para as duas membranas, com fluxos permeados médios de 150 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ para a membrana N e 71 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ para a membrana D. Por outro lado, as Figuras 5.7b e 5.7c relevam comportamentos distintos com relação à rejeição pelas duas membranas. Enquanto a rejeição permaneceu acima de 95% para os três estrogênios quando se utilizou a membrana D, a rejeição pela

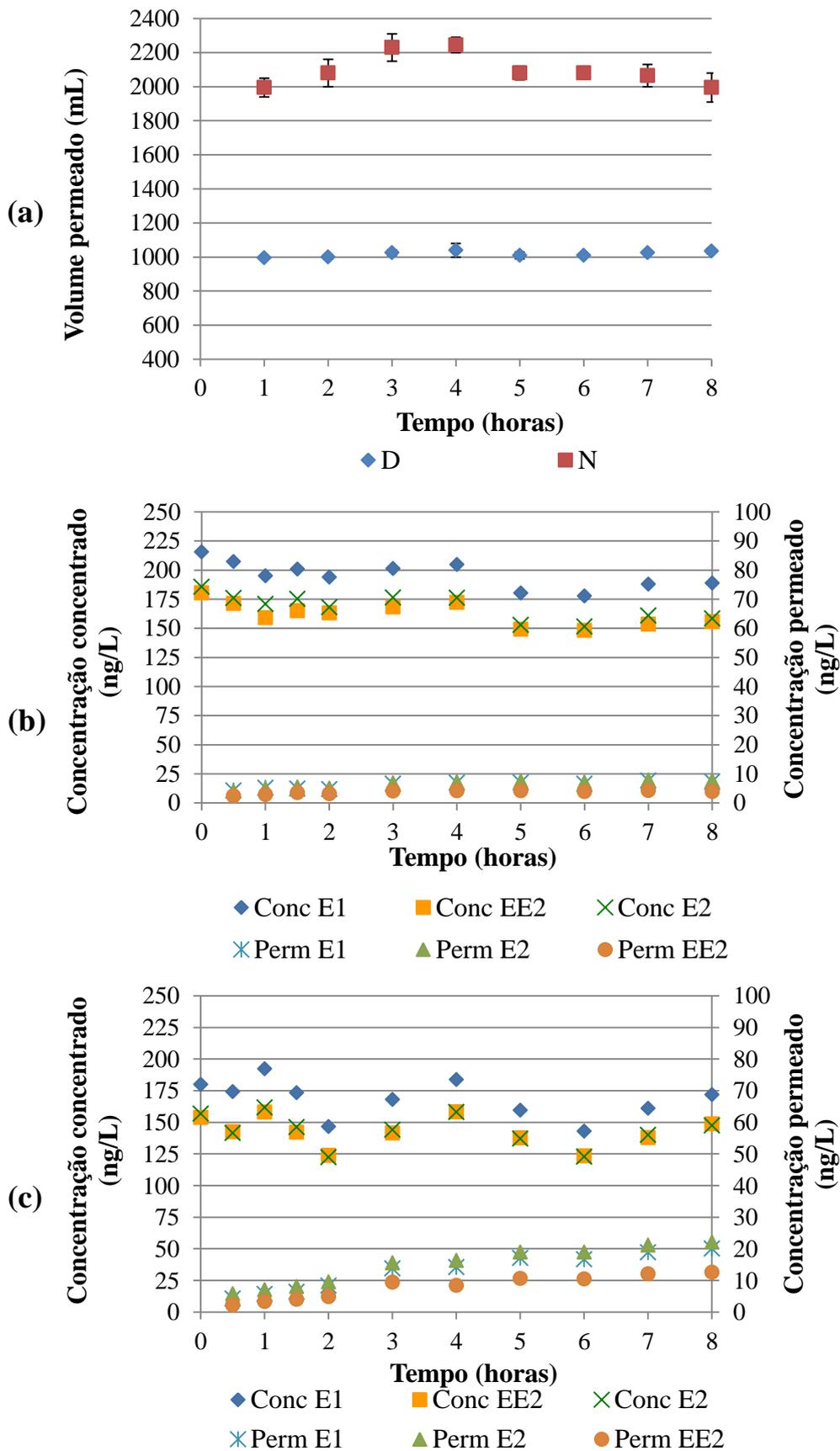


Figura 5.7 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D (b) e rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N (c), para valor de pH 10,5 e água de estudo I (AEI).

membrana N apresentou valores entre 85 e 90% para E1 e E2 e pouco acima de 90% para o EE2, sendo esse o composto de maior rejeição pelas duas membranas. Maiores rejeições foram observadas pela membrana D, estatisticamente significantes para os três hormônios, com todos os valores de p abaixo de $3,8 \cdot 10^{-4}$.

O desempenho na rejeição de HOR das duas membranas foi semelhante para o valor de pH 6,5, com produção de fluxo permeado muito superior pela membrana N. De fato, essa membrana produziu fluxo superior independentemente do valor de pH estudado. Entretanto, quando se estudou o valor de pH 10,5, a membrana D proporcionou valores de rejeição superiores aos da membrana N, chegando também mais rapidamente à estabilidade desses valores.

5.3.2 – Efeito do pH sobre volume permeado e rejeição

Experimentos com valores distintos de pH foram conduzidos para ser possível avaliar as mudanças de mecanismos de rejeição. Enquanto para valores de pH próximos ao neutro os estrogênios apresentam pequena proporção de moléculas ionizadas, acima do valor do pKa desses compostos (pH=10,3) esses compostos apresentam mais da metade de suas moléculas na forma aniônica. Espera-se assim maior ação dos mecanismos de rejeição eletrostáticos, entre a superfície negativa da membrana e as espécies de igual carga, devido ao potencial zeta das duas membranas ser inferior a -23 mV para valores de pH acima de 10,3. Para valores próximos ao neutro, é esperada atuação substancial de retenção estérica e adsorção.

Os resultados obtidos com a membrana D, para os valores de pH 6,5 e 10,5 estão apresentados na Figura 5.8. Da observação da Figura 5.8a percebe-se que os fluxos permeados produzidos com o valor de pH 6,5 foram levemente superiores aos obtidos com o valor 10,5 ($p=0,01$), da ordem de $71 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Entretanto, houve comportamento bastante distinto em relação à rejeição dos estrogênios, conforme mostrado na Figura 5.8b. Enquanto a rejeição caiu de 95% para menos de 85% durante os experimentos com valor de pH 6,5, a rejeição permaneceu praticamente constante e superior a 95% para todos os três hormônios quando se utilizou o pH 10,5. Essa variação de comportamento de rejeição evidencia que houve inicialmente participação de mecanismos de adsorção na rejeição, para o menor valor de pH, enquanto repulsão eletrostáticas, como esperado, parece ter sido o mecanismo de rejeição para o maior valor de pH.

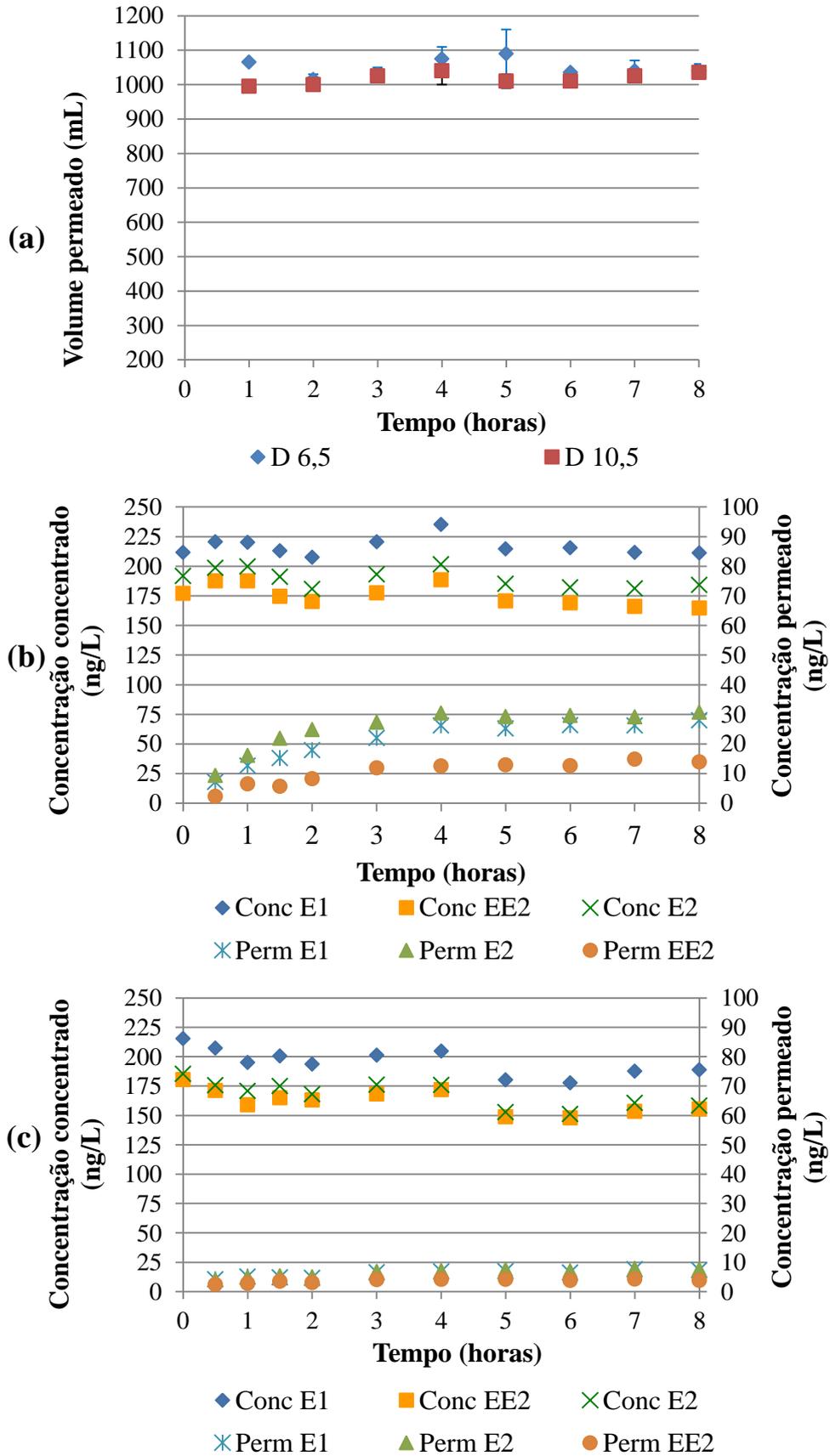


Figura 5.8 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D e valor de pH 6,5 (b), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana D e valor de pH 10,5 (c), utilizando água de estudo I (AEI).

Os experimentos com a membrana N e os dois valores de pH estão representados na Figura 5.9. É possível observar na Figura 5.9a que a produção de permeado pela membrana N foi levemente superior ($p=6,5 \cdot 10^{-4}$) quando se estudou o valor de pH 6,5 (aproximadamente $142 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

Na Figura 5.9b percebe-se que houve variação considerável na rejeição dos estrogênios ao longo do tempo de experimento, para os dois valores de pH. Quando se trabalhou com pH no valor de 6,5 a rejeição atingiu valores de quase 100% para os três analitos na primeira meia hora, caindo para aproximadamente 80% (E1 e E2) ou 90% (EE2) ao final do experimento. O valor de pH 10,5 proporcionou rejeição levemente superior, com valores entre 85 e 90% (E1 e E2; $p < 0,034$) ou semelhante para o EE2 ($p = 0,52$). Independentemente do valor de pH, o analito de maior rejeição pela membrana N foi o EE2, resultado análogo ao obtido para a membrana D.

O resultado de rejeição do E2, para a membrana N, para o valor de pH 6,5, é similar ao observado por McCallum *et al.* (2008), mas inferior ao encontrado para o pH de 10,5. Nesse estudo os autores obtiveram aproximadamente 95% de rejeição estável, porém foi utilizada pressão menor (5 bar) que a do presente estudo. Já Schäfer *et al.* (2011b), trabalhando com pressão de 11 bar, observaram o mesmo comportamento do presente estudo, com rejeição de E2 próxima a 100% nos primeiros minutos de experimento, caindo para 85% ao final de 8 horas. Essas diferenças levam a crer que os efeitos de repulsão eletrostática têm sua extensão reduzida na rejeição de hormônios conforme é aumentada a pressão sobre a membrana, quando são empregadas membranas de nanofiltração abertas (elevado diâmetro dos poros). Dessa forma, o aumento do valor de pH proporcionou apenas um pequeno aumento na rejeição de E1 e E2 e praticamente nenhuma diferença na rejeição de EE2.

A partir desses resultados foi possível perceber que aumento do valor de pH proporcionou apenas um pequeno aumento da rejeição de E1, E2 e EE2 pelas duas membranas, sendo o efeito do pH mais perceptível sobre a rejeição obtida utilizando-se a membrana D. O esperado seria comportamento equivalente de rejeição, governado por repulsões eletrostáticas, uma vez que as duas membranas possuem potencial zeta semelhante (abaixo de -23 mV) para o valor de pH 10,5. Entretanto, a pressão parece ter exercido efeito negativo sobre a rejeição obtida com a membrana N (aberta) quando se elevou o valor do pH, merecendo esse efeito estudo posterior. Para esses três

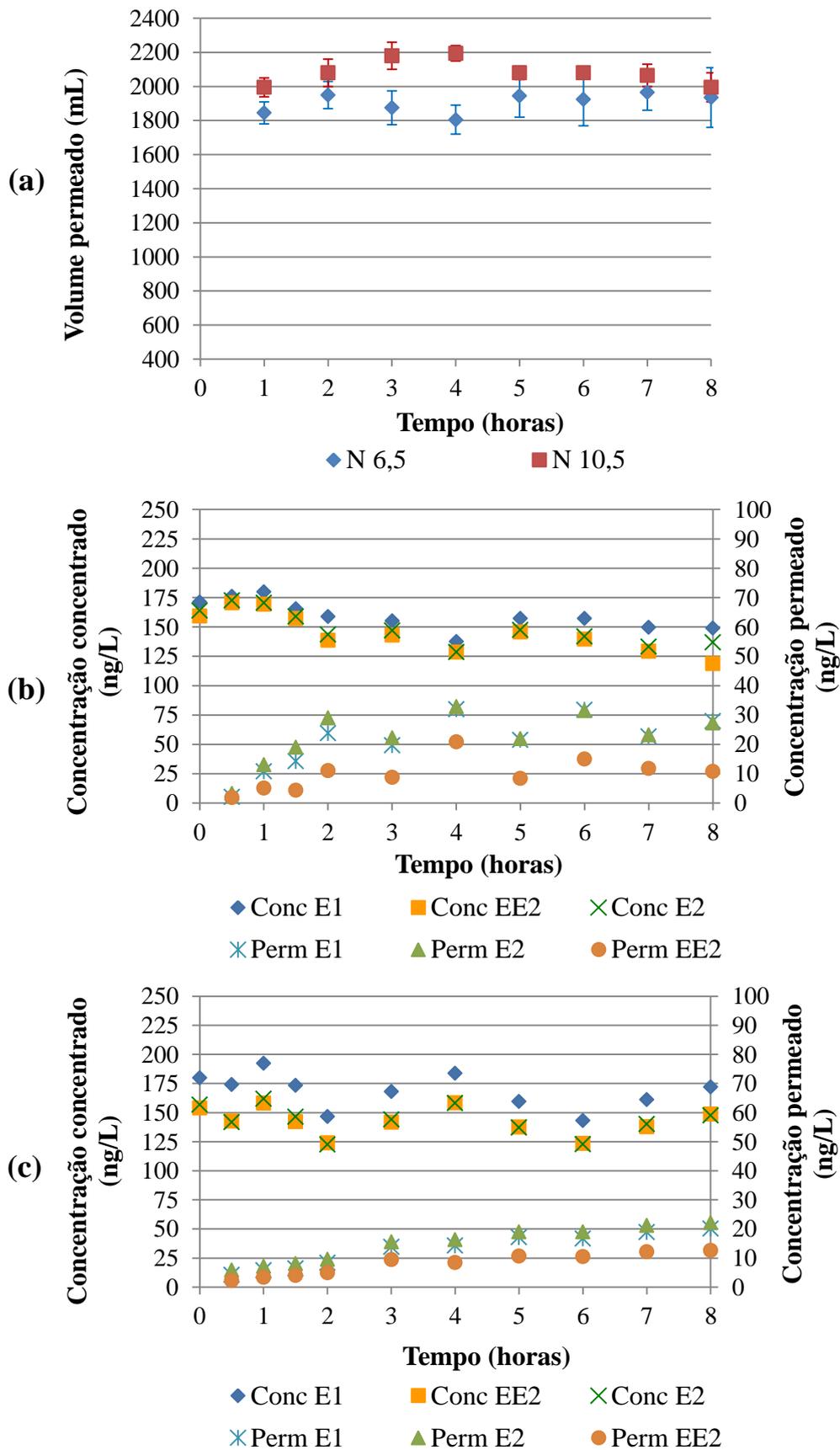


Figura 5.9 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N e valor de pH 6,5 (b), rejeição de E1,E2,EE2 com membrana N e valor de pH 10,5 (c), utilizando água de estudo I (AEI).

compostos, a membrana D então proporcionou valores semelhantes de rejeição aos da membrana N quando se trabalhou com o valor de pH 6,5, apresentando no entanto desempenho superior de rejeição à membrana N quando se elevou o valor de pH para 10,5. Para as duas situações de valor de pH, a membrana N produziu maior fluxo permeado.

5.3.3 – Efeito da água de estudo (AE) sobre volume permeado e rejeição

Buscou-se com a utilização da AEII (água do lago Paranoá) a observação das mudanças na rejeição dos HOR provocadas pela matéria orgânica dissolvida naturalmente presente nessa água. Segundo a literatura, a matéria orgânica tende a formar uma camada pré-membrana, alterando as características superficiais da membrana, causando efeitos como variação do potencial zeta, do ângulo de contato e alterações na rejeição e redução do fluxo permeado, dentre outros. Como o valor de pH selecionado para esses dois experimentos foi o de 6,5, optou-se pela membrana N, uma vez que ela apresentou desempenho semelhante ao da membrana D na rejeição dos estrogênios, mas com maior produção de fluxo permeado. Na Tabela 5.8 estão apresentadas as características da água do lago Paranoá após a microfiltração em bancada.

Tabela 5.8 – Características da água do lago Paranoá utilizada nos experimentos com HOR, após microfiltração em bancada.

Parâmetro	Experimento 1	Experimento 2
pH	6,6	6,5
Alcalinidade total*	26	25
Dureza total*	24	23
Dureza cálcica*	17	16
COD (mg/L)	1	1
COD: carbono orgânico dissolvido *em mg/L de CaCO ₃		

Os volumes permeados para a membrana N utilizando as águas de estudo I (água deionizada) e II (água do lago Paranoá) podem ser observados na Figura 10.5a. Verifica-se uma pequena, mas significativa ($p=0,01$), variação do fluxo permeado (redução de 136 para 128 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), em comparação com outros resultados, provavelmente devido à baixa concentração de matéria orgânica na água do lago após o tratamento por microfiltração (cerca de 1 mg/L de COD).

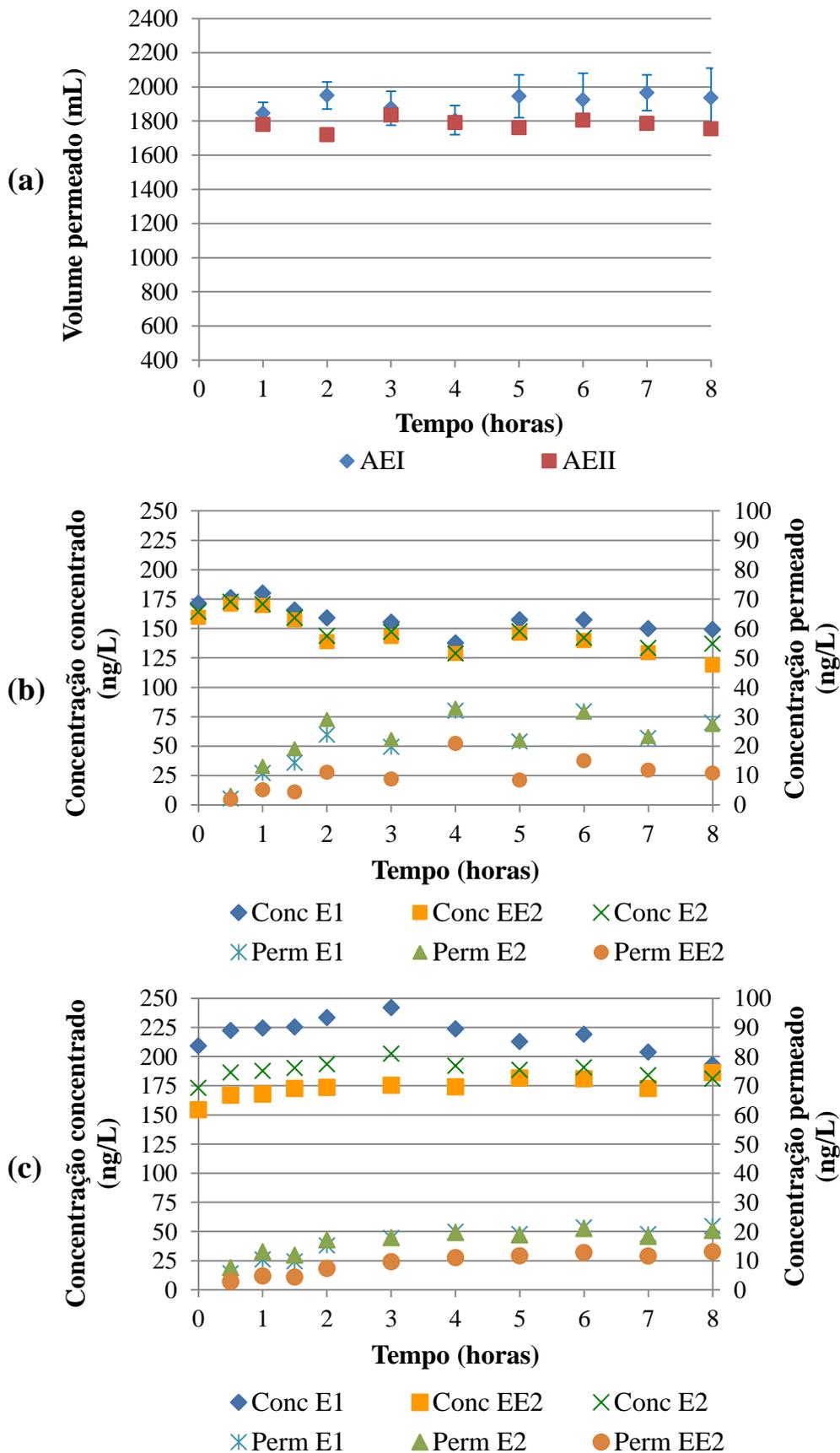


Figura 5.10 – Volume permeado (a), rejeição de E1,E2,EE2 com água deionizada (AEI) (b), rejeição de E1,E2,EE2 com água do lago (AEII) (c), utilizando a membrana N e valor de pH 6,5.

A diferença na rejeição de E1, E2 e EE2 pode ser observada na Figura 5.10b. Todos os analitos apresentaram rejeição acima de 90% para a AEII, enquanto com a AEI a rejeição de E1 e E2 foi de 80% e 90% para o EE2. O resultado indica que a presença de matéria orgânica proporcionou aumento na rejeição de longo prazo de E1 e E2 ($p < 0,005$), mas não significativamente a de EE2 ($p = 0,3$). McCallum *et al.* (2008) relataram aumento da rejeição de E2 pela membrana N (83 para 92%) na presença de matéria orgânica. Esses autores também apontam que a camada de matéria orgânica formada reduziu a adsorção de E2 na membrana, o que teria influenciado positivamente na rejeição. Comerton *et al.* (2009), utilizando uma membrana hidrofóbica e fechada de NF, também encontraram em seu estudo aumento da rejeição de E2 utilizando água do lago Ontário como matriz. A rejeição foi incrementada em aproximadamente 4%, aumentando de 92% para 96%. Da mesma forma, Jin *et al.* (2007), Jin *et al.* (2010) e Hu *et al.* (2007) obtiveram aumentos de rejeição de E2 na presença de matéria orgânica como matriz, todos trabalhando com membranas hidrofóbicas e abertas de NF.

Resumidamente, no presente trabalho, a presença de matéria orgânica natural (1 mg/L) na AEII proporcionou aumento na rejeição de E1, E2. O fluxo permeado sofreu pequena redução, quando comparado ao fluxo permeado obtido utilizando-se água deionizada (AEI).

5.4 – COMPARAÇÃO ENTRE BISFENOL-A E HORMÔNIOS (ESTRONA, ESTRADIOL E ETINILESTRADIOL)

As duas membranas avaliadas apresentaram maior capacidade de rejeição dos hormônios (E1, E2 e EE2), quando comparada à rejeição do BFA, para todas as condições estudadas. A adoção do valor de pH 10,5 proporcionou rejeição inicialmente elevada do BFA, que no entanto diminuiu acentuadamente ao longo das 8 horas de experimento. Quando se estudou o efeito desse valor de pH na rejeição dos estrogênios, observou-se para as duas membranas um pequeno - mas consistente - aumento na rejeição. Já com o uso da membrana N e a AEII, contendo cerca de 1 mg/L de COD, em valor de pH 6,5, a rejeição tanto do BFA como dos hormônios aumentou, em valores similares, enquanto o fluxo de permeado foi reduzido, também em valores próximos.

A membrana N apresentou valores gerais de rejeição de BFA e hormônios (E1, E2 e EE2) semelhantes aos observados quando se utilizou a membrana D, para o valor de pH

6,5. Entretanto, a produção de fluxo permeado foi acentuadamente maior em todos os experimentos, chegando ao triplo do valor de fluxo permeado produzido pela membrana D. Dessa forma, para esse valor de pH, o uso da membrana N é mais adequado devido à sua maior capacidade de produção de permeado.

A membrana D apresentou, para o valor de pH 10,5, valores de rejeição superiores aos da membrana N na rejeição de todos os contaminantes utilizados nesse estudo (BFA, E1, E2 e EE2). Entretanto, quando se utilizou BFA como contaminante, não é possível afirmar que a superioridade da membrana D se confirmaria numa operação de longo prazo, pois as duas membranas, ao final das 8 horas de experimento, não apresentaram tendência à estabilidade. Como resultado, pode-se dizer que a membrana D se mostrou mais adequada à rejeição dos hormônios e do BFA (durante oito horas estudadas) para o valor de pH 10,5. Apesar da maior rejeição, a membrana D produziu fluxo permeado cerca de 50% inferior ao da membrana N. Sendo assim, sua utilização poderia ser interessante em aplicações em que não se exija elevado fluxo permeado, com maiores exigências quanto à rejeição em valores de pH elevados.

Na área do tratamento de água para abastecimento, os valores de pH estão geralmente situados próximos à neutralidade. Há ainda presença de matéria orgânica na água e os contaminantes estão simultaneamente presentes, além de vários outros fatores operacionais/econômicos, tornando a escolha da membrana um processo bastante complexo. Como nesse trabalho buscou-se avaliar as membranas em função da sua rejeição e capacidade de produzir permeado, variando-se alguns parâmetros operacionais, a escolha foi relativamente simplificada. No contexto estudado, a membrana N se mostrou mais recomendada para o tratamento avançado de água para consumo humano por nanofiltração, após pré-tratamento.

6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, foi possível observar a eficiência de remoção dos perturbadores endócrinos estrona(E1), estradiol(E2), etinilestradiol(E2) e bisfenol-A(BFA), por duas membranas de nanofiltração (NF) de características distintas, utilizando água deionizada (AD) como matriz. Foi também observado o efeito da matriz de água do lago sobre a rejeição dos perturbadores endócrinos pelas duas membranas. Como principais observações do estudo, tem-se:

- A membrana N (NF-270) produziu fluxo permeado de duas a três vezes maior que o produzido pela membrana D (DESAL-DK), em todos os experimentos realizados com água deionizada como matriz.
- A utilização de pressões mais elevadas não promoveu decréscimo dos valores de rejeição de BFA quando comparados aos encontrados na literatura;
- As rejeições de BFA pelas duas membranas não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si quando se avaliou o valor de pH 6,5 na matriz de AD, mas a membrana D apresentou rejeição estatisticamente superior à da membrana N quando foi avaliado o valor de pH 10,5;
- O valor de pH 10,5 proporcionou aumento significativo na rejeição de BFA das duas membranas, quando comparado ao valor de pH 6,5, ambos utilizando AD como matriz. O aumento na rejeição chegou a 20% (de 60 para 80%) utilizando-se a membrana D, durante as 8 horas monitoradas de operação;
- A presença de cerca de 1 mg/L de carbono orgânico dissolvido, decorrente do uso da matriz de água do lago, foi capaz de promover o aumento da rejeição do BFA em até 10% pela membrana N;
- A membrana D (fechada) apresentou desempenho superior na rejeição de E1, E2 e EE2, quando comparada à membrana N (aberta), para o valor de pH 10,5 e matriz de AD. Para o valor de pH 6,5 não houve diferença significativa na rejeição entre as duas membranas. A rejeição atingiu 98% (incremento de 7%) utilizando-se a membrana D, quando se ajustou o valor do pH para 10,5.
- A rejeição dos hormônios foi elevada em até 10% para a membrana N quando se utilizou a matriz de água do lago, contendo aproximadamente 1 mg/L de carbono orgânico dissolvido. A avaliação estatística confirmou o aumento verificado para E1 e E2, mas não confirmou para o EE2.

Em resumo, a membrana D apresentou rejeição dos compostos estudados semelhante ou superior à apresentada pela membrana N, produzindo menor fluxo permeado em todas as condições avaliadas. O aumento do pH acima do pKa dos compostos estudados parece ter sido mais efetivo na rejeição pela membrana fechada, enquanto a presença de matéria orgânica natural na matriz levou ao aumento da rejeição dos quatro perturbadores endócrinos pela membrana N. Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, dentre as duas membranas de nanofiltração estudadas, a membrana N seria a opção mais indicada para o tratamento avançado de águas para consumo humano contendo esses contaminantes emergentes, pelo seu melhor equilíbrio entre rejeição e produção de fluxo permeado.

Face à complexidade do problema e as limitações do presente estudo, sugere-se a continuidade do mesmo abordando, entre outros, os seguintes aspectos:

- Avaliar de forma sistemática a influência da pressão sobre a membrana na eficiência de rejeição por interações eletrostáticas;
- Investigar a rejeição de perturbadores endócrinos pela membrana D utilizando como matriz a água do lago Paranoá;
- Avaliar o efeito de maiores concentrações de matéria orgânica na matriz sobre a produção de fluxo permeado e rejeição dos perturbadores endócrinos, utilizando-se membranas N e D;
- Avaliar o comportamento das membranas em escala piloto para avaliação de aspectos operacionais e custos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, ANSES (2011). “*Effets Sanitaires du bisphénol A – Rapport du expertise collectif – et Connaissances relatives aux usages du bisphénol A – Rapport d’étude -*” Edition Scientifique, France, Septembre 2011.
- Al-Amoudi, A., Williams, P., Mandale, S., Lovitt, R.W. (2007). “Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability”. *Separation and Purification Technology*, **54**, 234-240.
- Amorim, F.F. (2007). *Remoção dos Contaminantes Orgânicos β -estradiol e Saxitoxinas (STX, Neo-STX e dC-STX) por meio de Nanofiltração: Avaliação em Escala de Bancada*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-109/07, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 133p.
- Aptel, P., Buckley, C.A. (1996). “Categories of membrane operations.” In: Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R. (eds.) *Water Treatment Membrane Processes*. American Water Works Association Research Foundation – AWWARF, Lyonnaise des Eaux – LdE, Water Research Commission –WRC, McGraw-Hill, New York, E.U.A., 2.1-2.24.
- APHA, AWWA e WPCF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21^a edição, Washington, E.U.A.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. (1992). *NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Bartels, C., Wilf, M., Casey, W., Campbell, J. (2008) “New generation of low fouling nanofiltration membranes”. *Desalination*, **221**, 158-167.
- Bodzek, M.; Dudziak, M. (2006a). “Removal of natural estrogens and synthetic compounds considered to be endocrine disrupting substances (EDs) by coagulation and nanofiltration” *Polish Journal of Environmental Studies*, **v.15**, n.1, 35-40.
- Bodzek, M., Dudziak, M. (2006b) “Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes”. *Dessalination*, **198**, 24-32.
- Brasil (2004), Ministério da Saúde, Portaria n° 518 de 25/03/2004. “Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para

consumo humano e seu padrão de potabilidade”. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasil, DF, 26/03/2004.

Brasil (2011), Ministério da Saúde, Portaria nº 2914 de 12/12/2011. “Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasil, DF, 14/12/11.

Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P. e Amy, G. (2004). “Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review.” *Water Research*, **38**(12), 2795-2809.

Bellona, C., Drewes, J.E. (2007). “Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study”. *Water Research*, **41**, 3948-3958.

Bellona, C., Marts, M., Drewes, J.E. (2010). “The effect of organic membrane fouling on the properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes”. *Separation and Purification Technology*, **74**, 44-54.

Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Rana, D., Matsuura, T., Tabe-Mohammadi, A. (2010). “Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater”. *Separation and Purification Technology*, **73**, 92-99.

Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt J., Van der Meeren, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Martens, J.A., Van Der Bruggen, B. (2006). “Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance.” *Journal of Membrane Science*, **278**, 418-427.

Christensen, F. M. (1998) "Pharmaceuticals in the environment - A human risk?" *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **28**(3), 212-221.

Comerton, A.M., Andrews, R.C., Bagley, D.M. (2009). “The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration”. *Water Research*, **43**, 613-622.

Comissão Europeia (2004). "Community strategy for endocrine disrupter – a range of substances suspected of interfering with hormone systems of humans and wildlife”. *Commission Staff Working Document – SEC(2004)1372*.

- Cornelissen, E.R., Verdouw, J., Gijsbertsen-Abrahamse, A.J., Hofman, J.A.M.H. (2005). "A nanofiltration retention model for trace contaminants in drinking water sources". *Desalination*, **178**, 179-192.
- Di Bernardo, L., Dantas, A.B. (2005). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*, v.1, 2ª Ed.
- Dixon, M.B., Falconet, C., Ho, L., Chow, C.W.K., O'Neill, B.K., Newcombe, G. (2011). "Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration by two treated Waters." *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 288-295.
- EFSA (2010). "Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A". *EFSA Journal*, **8(9)**:1829.
- EFSA (2011). "Statement on the ANSES reports on bisphenol A". *EFSA journal*, **9(12)**:2475.
- França, SEDIF – Syndicat des Eau d'Ile-de-France. "L'usine de Méry-sur-Oise". <http://www.sedif.com/mery.aspx>, consultado em 02/05/2012 às 20:00.
- Ghiselli, G., Jardim, W. (2007) "Interferentes endócrinos no ambiente". *Química Nova*, v.30, n.3, 659-706.
- Goncharuk, V.V., Kavitskaya, A.A., Skil'skaya, M.D. (2011). "Nanofiltration in Drinking Water Supply". *Journal of Water Chemistry and Technology*, v.33, n.1, 37-54.
- Guyton, A.C., Hall, J.E (2002). *Tratado De Fisiologia Médica*. 10. Ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan.
- Habert, A.C., Borges, C.P., Nóbrega, R. (2006). *Processos de separação com membranas*. E-Papers, Rio de Janeiro, Brasil, 180p.
- Himberg, K., Kejola, A.M., Hiisvirta, L., Pyysalo, H., Sivonen, K. (1989) "The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study". *Water Research*, **23**, n.8, 979-984."
- Hu, J.Y., Jin, X., Ong, S.L. (2007). "Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry" *Journal of Membrane Science*, **302**, 188-196.
- Huang, Y.Q., Wong, C.K.C, Zheng, J.S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., Neretin, L., Wong, M.H. (2012). "Bisphenol A (BPA) in China: A review of

- sources, environmental levels, and potential human health impacts”. *Environmental International*, **42**, 91-99.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F. (2011). “Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment”. *Water Research*, **45**, 1432-1442., 2011.
- Hutchinson, T.H., Pickford, D.B. (2002). “Ecological risk assessment and testing for endocrine disruption in the aquatic environment”. *Toxicology*, **181-182**, 383-387.
- IBGE (2010), *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008*. Rio de Janeiro.
- IPCS (2002). *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*. Genebra, Suíça.
- Jiao F.R., Sun, X.J., Pang, Z.T. (2008). “Production and market analysis of bisphenol A”. *Chem Ind*, **26(9)**:21–33.
- Jin, X., Hu, J., Ong, S.L. (2007). “Influence of dissolved organic matter on estrone removal by NF membranes and the role of their structures”. *Water Research*, **41**, 3077-3088.
- Jin, X., Hu, J., Ong, S.L. (2010). “Removal of natural hormone estrone from secondary effluents using nanofiltration and reverse osmosis”. *Water Research*, **44**, 638-648.
- Jobling, S., Sumpter, J.P. (1993). “Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes”. *Aquatic Toxicology*, **27**, 361-372.
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A. (2007a). “Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters” *Water Research*, **41**, 1013-1021.
- Kim, T., Drewes, J.E., Summers, R.S., Amy, G.L. (2007b). “Solute transport model for trace organic neutral and charged compounds through nanofiltration and reverse osmosis membranes”. *Water Research*, **41**, 3977-3988.
- Kim, J., Park, P., Lee, C., Kwon, H., Lee, S. (2008). “A novel hybrid system for the removal of endocrine disrupting chemicals: Nanofiltration and homogeneous catalytic oxidation” *Journal of Membrane Science*, **312**, 66-75.
- Koh, Y.K.K., Chiu, T.Y., Boobis, A., Cartmell, E., Lester, J.N., Scrimshaw, M.D. (2007) “Determination of steroid estrogens in wastewater by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry”. *Journal of Chromatography A*, **1173**, 81-87.

- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002) “Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance”. *Environmental Science and Technology*, **36**, 1202-1211.
- Kuroda, E.K. (2006). *Remoção de células e subprodutos de Microcystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção*. 267 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S. (2012). “Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence”. *Environmental Pollution*, **163**, 287-303.
- Liikainen, R., Yli-Kuivila, J., Laukkanen, R. (2002) “Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water”. *Journal of Membrane Science*, **195**, 265-276.
- López-Muñoz, M.J., Sotto, A., Arsuaga, J.M., Van der Bruggen, B. (2009) “Influence of membrane, solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes”. *Separation and Purification Technology*, **66**, 194-201.
- McCallum, E.A., Hyung, H., Do, T.A., Huan, C., Kim, J. (2008) “Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17- β estradiol by nanofiltration membranes” *Journal of Membrane Science*, **319**, 38-43.
- Mierzwa, J.C. (2006). “Processos de separação por membranas para tratamento de água”. In: Pádua, V.L. (coord) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. ABES/RJ, Sermograf, Belo Horizonte, MG, 335-379.
- Mills, L.J., Chichester, C. (2005). “Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations?”. *Science of the Total Environment*, **343**, 1-34.
- Montagner, C.C., Jardim, W. (2011). “Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)”. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, **v.22**, n.8, 1452-1462.

- MTR Inc. – Membrane Technology & Research Incorporation. “Frequently asked questions: How are Vapor Sep membranes packaged?”. <http://www.mtrinc.com/faq.html#Q6>, consultado em 02/05/2012 às 20:30.
- Murray, K.E., Thomas, S.M., Bodour, A.A. (2010) “Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment” *Environmental Pollution*, **158**, 3462-3471.
- Nanda, D., Tung, K., Li, Y., Lin, N., Chuang, C. (2010) “Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membranes for water softening”. *Journal of Membrane Science*, **349**, 411-420.
- Nghiem, L.D., Manis, A., Soldenhoff, K., Schäfer, A.I., (2004a) “Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes”. *Journal of Membrane Science*, **242**, 37-45.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M. (2004b) “Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling and mechanisms.” *Environmental Science and Technology*, **38**, 1888-1896.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M. (2005). “Nanofiltration of Hormone Mimicking Trace Organic Contaminants”. *Separation Science and Technology*, **40**: 2663-2649.
- Nghiem, L.D., Vogel, D., Khan, S. (2008). “Characterizing humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator”. *Water Research*, **42**, 4049-4058.
- Nghiem, L.D., Coleman, P.J., Espendiller, C. (2010). “Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration trace organic contaminants”. *Desalination*, **250**, 682-687.
- Norberg, D., H., S., Taylor, J., Zhao, Y. (2007). “Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes”. *Desalination*, **202**, 45-52.
- Pelissero, C., Flouriot, G., Foucher, J.L., Bennetau, B., Dunogues, J., Le Gac, F., Sumpter, J.P. (1993). “Vitellogenin synthesis in cultured hepatocytes; an in vitro test for the estrogenic potency of chemicals”. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, **44** (3), 263–272.
- Propper, C.R. (2005). “The Study of Endocrine-Disrupting Compounds: Past Approaches and New Directions”. *Integr. Comp. Biol*, **45**, 194-200.

- Rabie, H.R., Côté, P., Adams, N. (2001). "A method for assessing membrane fouling in pilot and full-scale systems". *Desalination*, **141**, 237-243.
- Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. (Editores). (2005). *Nanofiltration – principles and applications*.
- Schäfer, A.I., Nghiem, L.D., Meier, A., Neale, P.A. (2010). "Impact of organic matrix compounds on the retention of steroid hormone estrone by a 'loose' nanofiltration membrane". *Separation and Purification Technology*, **73**, 179-187.
- Schäfer, A.I., Semião, A.J.C., (2011a). "Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science*, **381**, 132-141.
- Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semião, A.J.C. (2011b). "Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens" *Advances in Colloid and Interface Science*, **164**, 100-117.
- Schneider, R.P. e Tsutiya, M.T. (2001). *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, Brasil, 234p.
- Sharma, V.K., Anquandah, G.A.K., Yngarg, R.A., Kim, H., Fekete, J. Bouzek, K., Ray, A.K., Golovko, D., (2009). "Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate, and treatment" *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **44**, 423-442.
- Shetty, G.R., Chellam, S. (2003). "Predicting membrane fouling during municipal drinking water nanofiltration using artificial neural networks". *Journal of Membrane Science*, **217**, 69-86.
- Siddiqui, M., Amy, G., Ryan, J., Odem, W. (2000). "Membranes for the control of natural organic matter from surface waters". *Water Research*, **34**, n.13, 3355-3370.
- Sodré, F.F., Pescara, I.C., Montagner, C.C., Jardim, W.F. (2010) "Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry". *Microchemical Journal*, **96**, 92-98.
- Staples, C.A., Woodburn, K., Caspers, N., Hall, A.T., Klecka, G.M. (2002). "A Weight of Evidence Approach to the Aquatic Hazard Assessment of Bisphenol A". *Human and Ecological Risk Assessment*, **8**, N5, 1083-1105.
- Staples, C.A., Woodburn, K.B., Klecka, G.M., Mihaich, E.M., Hall, A.T., Ortego, L., Caspers, N., Hentges, S.G. (2008). "Comparison of Four Species Sensitivity

- Distribution Methods to Calculate Predicted No Effect Concentrations for Bisphenol A” *Human and Ecological Risk Assessment*, **14**, 455-478.
- Teixeira, M.R., Rosa, M.J. (2006). “Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal” *Water Research*, **40**, 3612-3620.
- USEPA (2005). *Membrane Filtration Guidance Manual*
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C. (1999). “Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration”. *Journal of Membrane Science*, **156**, 29-41.
- Vega-Morales, T., Sossa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J. (2010) “Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 α -ethynylestradiol and 17 β -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS”. *Journal of Hazardous Materials*, **183**, 701-711.
- Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., Van Dijk, J.C. (2009). “Construction and validation of a full-scale model for rejection of organic micropollutants by NF membranes”. *Journal of Membrane Science*, **339**, 10-20.
- Vogel, S.A. (2009) “The politics of plastics: the making and unmaking of bisphenol-A safety”. *American Journal of Public Health, Supplement 3*, **Vol. 99**, No. S3.
- Waring, R.H., Harris, R.M. (2005). “Endocrine disrupters: A human risk?”. *Molecular and Cellular Endocrinology*, **244**, 2-9.
- Wenzel, A., Müller, J., Ternes, T. (2003). “Study on endocrine disrupters in drinking water”. *Final Report, ENV.D.1/ETU/2000/0083*, Schmollenberg and Wiesbaden.
- Westerhoff, P. (2005). “Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes”. *Environmental Science & Technology*, **v. 39**, n. 17, p. 6649-6663.
- Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., Amy, G. (2009) “Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes.” *Water Research*, **43**, 2349-2392.
- Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., Amy, G. (2010). “A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes”. *Water Research*, **44**, 373-384.

- Yüksel, S., Kabay, N., Yüksel, M. (2013). "Removal of bisphenol A (BFA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes". *Journal of Hazardous Materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.020>.
- Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J.P. (2006). "Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production". *Water Research*, **40**, 3793-3799.

APÊNDICE A – DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS COM BISFENOL-A

Tabela A.1 – Experimentos com bisfenol-A, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 6,5

Tempo (h)	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3		
	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)
0	X	482	X	X	457	X	X	455	X
0,5	360	472	150	230	464	119	222	458	95
1	370	471	181	230	457	143	248	476	149
1,5	362	472	181	250	453	155	240	462	158
2	382	485	179	240	454	152	242	467	148
3	754	482	188	480	455	146	494	479	168
4	770	483	189	480	476	167	496	463	156
5	778	482	192	520	454	159	472	468	168
6	750	477	189	460	462	171	510	469	160
7	760	471	188	510	459	178	474	465	174
8	755	473	190	490	454	168	496	472	168

Tabela A.2 – Experimentos com bisfenol-A, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 10,5

Tempo (h)	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3		
	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)
0	X	457,9	X	X	473	X	X	437,35	X
0,5	280	465,6	17,3	290	467	34,5	400	446,08	61,87
1	270	469,6	15,8	275	455	41,6	470	450,92	70,6
1,5	285	471,4	17,1	270	470	48	455	440,81	81,32
2	285	473,2	17,2	325	464	51,3	500	447,87	100,66
3	573	467,6	18,3	555	457	57,7	1000	466,19	107,68
4	565	477,6	25,5	560	480	58,8	930	449,42	114,96
5	675	480,1	37,3	600	476	65,1	1010	460,36	134,36
6	590	462,3	36	610	456	74,3	890	450,32	122,78
7	650	481,4	37,6	595	474	73,3	1020	437,5	137,26
8	610	471,8	46	600	470	84,2	900	431,15	128,78

Tabela A.3 – Experimentos com bisfenol-A, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 6,5

Tempo (h)	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3		
	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)
0	X	442,67	X		464,74	X	X	483,35	X
0,5	865	451,58	128,41	980	457,89	178,62	1060	464,36	192,77
1	965	463,34	139,33	1000	474,45	178,86	1050	464,78	198,46
1,5	955	460,21	144,38	1000	467,84	180,13	1090	478,57	198,59
2	940	447,09	135,31	990	488,69	172,24	1070	488,65	188,22
3	1800	472,2	137,59	2000	487,38	181,5	2060	492,65	196,46
4	1890	478,98	162,25	1970	475,57	179	2080	486,65	201,78
5	1840	469,58	152,62	1940	478,76	171,23	2180	500,25	217,82
6	1830	487,82	168,52	1940	479,07	171,12	2110	490,28	201,99
7	1890	469,27	154,38	2000	475,22	179,49	2080	498,35	199,57
8	1850	474,95	166,49	2000	486,59	179,88	2040	485,82	206,38

Tabela A.4 – Experimentos com bisfenol-A, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 10,5

Tempo (h)	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3		
	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Volume permeado (mL)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)
0	X	449,45	X		468	X	X	447	X
0,5	1060	469,05	85,9	990	465	46	850	455	42
1	980	460,8	98,06	1080	469	58	990	466	42
1,5	1050	463,24	102,34	1060	470	64	1120	476	59
2	1060	463,43	112,55	1050	473	71	1130	466	64
3	2200	482,33	144,39	2150	493	86	2280	503	78
4	2140	482,48	141,05	2020	492	102	2400	490	98
5	2200	496,23	140,17	2280	489	124	2300	503	111
6	2130	486,53	162,62	2300	500	139	2290	496	116
7	1920	485,48	153,39	2180	476	131	2300	494	122
8	2100	477,74	181,17	2090	483	148	2280	494	140

Tabela A.5 – Experimentos com bisfenol-A, membrana N, AEII (água do lago Paranoá) e pH 6,5

Tempo (h)	Experimento 1			Experimento 2		
	Volume permeado (mL)	Concentrado ($\mu\text{g/L}$)	Permeado ($\mu\text{g/L}$)	Volume permeado (mL)	Concentrado ($\mu\text{g/L}$)	Permeado ($\mu\text{g/L}$)
0	X	432	X	X	441	X
0,5	900	443	101	960	447	122
1	850	435	107	910	438	125
1,5	840	434	110	910	438	123
2	850	440	110	940	437	137
3	1780	448	116	1880	458	137
4	1690	444	114	1870	445	135
5	1740	444	122	1870	452	134
6	1730	444	119	1880	450	138
7	1690	444	119	1870	445	134
8	1700	441	118	1850	450	137

APÊNDICE B – DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS COM ESTRONA, ESTRADIOL E ETINILESTRADIOL

Tabela B.1 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 6,5

Tempo (h)	Experimento 1							Experimento 2						
	Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)			Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)		
		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2
0	X	210	188	175	X	X	X	X	213	195	179	X	X	X
0,5	510	239	219	207	6,99	10,9	3,51	530	202	178	168	7,33	7,68	1,09
1	550	237	219	203	12,4	15,2	5,09	540	203	180	172	12,8	17	7,95
1,5	490	225	202	183	14,9	21,7	3,05	510	201	180	166	15,5	22	8,3
2	510	229	202	189	18,3	25,3	8,39	520	186	159	151	17,3	24,3	8,13
3	1010	232	201	183	20,8	26	10,5	1050	209	185	172	23,2	28,5	13,2
4	1040	236	205	186	25,8	30,8	11,4	1110	234	198	191	26,6	29,9	13,7
5	1020	223	193	175	24,6	29	12,4	1160	206	177	166	25,7	29,3	13,4
6	1030	228	190	176	24,7	28,8	10,9	1040	203	174	162	27,9	30,3	14,3
7	1010	224	191	174	27,1	31	14,5	1070	199	171	158	25,3	27,2	15,2
8	1020	222	190	172	26,9	30,9	14,2	1060	200	178	157	28,9	30,5	13,6

Tabela B.2 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana D, AEI (água deionizada) e pH 10,5

Tempo (h)	Experimento 1							Experimento 2						
	Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)			Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)		
		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2
0	X	223	193,5	187,5	X	X	X	X	208	177,5	173,5	X	X	X
0,5	510	212,5	181,5	179,5	7,25	6,7	4,795	480	202	170	163	1,165	1,29	0
1	480	215	192,5	177	7,65	6,9	4,765	520	175	149	141	2,57	2,92	0,925
1,5	500	204,5	185,5	172	8	8,6	6,25	510	197	164,5	158	1,68	2,215	0,805
2	490	203,6	182	178,8	6,95	7,1	5,25	500	184	154	147,5	2,395	3,005	0,92
3	1040	200	180	171,5	9,7	9,9	6,55	1010	202,5	172,5	165	3,435	3,775	1,595
4	1080	214,5	190,5	186,5	9,75	10,1	6,35	1000	195	161,5	157,5	4,015	4,235	1,985
5	1030	196,5	170,5	164,5	9,65	10,3	6,15	990	164	135	133,5	4,335	4,695	2,185
6	1020	200,5	173	169,5	9,45	10	6,1	1000	155	129,5	126,5	3,645	4,17	1,585
7	1030	198,5	172	164	9,8	10,05	5,7	1020	177	149,5	143	5,4	5,7	2,84
8	1050	197,5	169,5	166	10	10,25	5,65	1020	180	147	145	4,605	4,955	2,075

Tabela B.3 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 6,5

Tempo (h)	Experimento 1							Experimento 2						
	Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)			Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)		
		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2
0	X	163,9	154	155,1	X	X	X	X	178,42	173,8	163,46	X	X	X
0,5	900	169,4	165	162,8	3,454	4,312	2,068	880	182,6	180,4	178,2	0,792	2,266	1,76
1	1010	167,2	156,2	155,1	15,07	14,74	7,568	900	192,5	184,8	183,7	6,501	11,33	2,706
1,5	1010	161,7	152,9	148,5	19,58	23,98	5,984	930	169,4	165	166,1	8,932	14,08	2,849
2	1020	140,8	124,3	118,8	32,23	37,73	17,71	940	177,1	162,8	158,4	15,4	20,24	4,444
3	1950	161,7	149,6	146,3	27,17	29,04	9,746	1750	148,5	144,1	139,7	12,21	15,4	7,843
4	1860	132	124,3	124,3	43,12	43,01	28,6	1690	143	133,1	133,1	20,68	22,77	13,09
5	2070	160,6	145,2	140,8	26,84	26,62	10,483	1820	154	149,6	150,7	16,17	17,38	6,369
6	2080	162,8	145,2	141,9	39,49	37,29	13,31	1770	151,8	138,6	137,5	23,98	25,74	16,72
7	2070	152,9	133,1	132	25,63	24,64	9,427	1860	146,3	133,1	126,5	19,69	21,78	14,19
8	2110	158,4	138,6	100,1	35,31	33,11	13,75	1760	139,7	135,3	137,5	20,57	21,45	7,744

Tabela B.4 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana N, AEI (água deionizada) e pH 10,5

Tempo (h)	Experimento 1							Experimento 2						
	Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)			Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)		
		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2
0	X	178,91	152,58	150,06	X	X	X	X	180,94	161,01	157,75	X	X	X
0,5	990	163,91	127,86	130,2	4,2674	5,4493	2,7197	1050	184,39	155,39	155,18	4,2066	6,2219	1,78
1	950	185,4	148,37	151,3	5,6459	6,7557	2,8905	1000	199,2	175,06	164,79	5,8081	7,4862	3,7448
1,5	1040	172,02	139,94	139	6,8217	8,1464	4,3214	990	175	152,58	145,36	6,0514	8,0341	3,6593
2	1120	169,79	136,29	139	7,1664	8,5257	4,236	1010	123	109	109	9,5382	10,633	5,5387
3	2310	171,62	139,66	143	11,93	14,074	8,0588	2150	165	148	140	15,681	17,024	10,835
4	2290	194,73	165,22	168	13,978	16,603	7,6744	2200	173	151	148	14,505	16,041	9,1266
5	2040	175	148	154	16,998	18,991	10,899	2120	144	126	121	17,282	18,991	10,387
6	2060	122	104	108	17,89	20,115	11,412	2100	164	141	139	15,498	17,867	9,5751
7	2000	159	133	134	23,628	27,138	15,064	2130	163	147	142	14,201	15,198	9,1907
8	1910	185	160	162	24,033	27,419	15,171	2080	159	135	135	16,167	16,884	10,024

Tabela B.5 – Experimentos com estrona, estradiol e etinilestradiol, membrana N, AEII (água do lago Paranoá) e pH 6,5

Tempo (h)	Experimento 1							Experimento 2						
	Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)			Volume permeado (mL)	Concentrado (ng/L)			Permeado (ng/L)		
		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2
0	X	225	183,6	162,9	X	X	X	X	193,5	162,9	145,8	X	X	X
0,5	900	255,6	211,5	191,7	3,45	4,625	2	890	189	161,1	142,2	7,9	10,6	3,53
1	910	212,4	179,1	160,2	6,85	9,4	2,955	860	236,7	196,2	175,5	13,9	16,8	6,6
1,5	880	225	185,4	175,5	11,35	14,35	4,435	850	225,9	195,3	170,1	8,15	9,45	4,39
2	840	224,1	185,4	170,1	13,2	16	5,95	870	243	201,6	177,3	17,2	18,25	8,7
3	1830	259,2	216,9	190,8	17,7	17,8	9,45	1840	225	188,1	160,2	17,9	17,9	9,75
4	1780	232,2	198	177,3	19,05	19,65	10,25	1800	215,1	186,3	171	20,7	19,55	11,9
5	1740	214,2	180	164,7	18,35	19	11,35	1780	211,5	197,1	198,9	19,8	18,65	12
6	1780	238,5	196,2	179,1	22,2	21,75	12,75	1830	199,8	185,4	182,7	20,65	20,2	12,8
7	1790	211,5	176,4	160,2	17,1	16,7	10,25	1780	196,2	191,7	185,4	21,1	19,9	13
8	1750	180	151,2	175,5	20,05	18,7	11,8	1760	206,1	210,6	197,1	23,65	22	14,4