

I-337 - EFEITO DO PH SOBRE A REJEIÇÃO DE BISFENOL-A UTILIZANDO MEMBRANA COMERCIAL DE NANOFILTRAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA.

Arthur Tavares Schleicher⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade de Brasília (UnB). Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília (PTARH/UnB). Professor Assistente do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (ENC/UnB).

Cristina Celia Silveira Brandão⁽²⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Doutora em Engenharia Ambiental pelo Imperial College of Science, Technology and Medicine. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (ENC/UnB).

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário Darcy Ribeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – Asa Norte - Brasília - DF - CEP: 70910-900 - Brasil - Tel: +55 (61) 3107-1056 - e-mail: aschleicher@unb.br.

RESUMO

O desenvolvimento de centros urbanos implica no aumento da demanda por água, enquanto se intensifica a poluição dos corpos hídricos. São exigidas então tecnologias de tratamento cada vez mais sofisticadas para a utilização sanitariamente segura da água de mananciais contaminados. Dentre os contaminantes encontrados nos mananciais urbanizados, estão os fármacos ativos e os perturbadores endócrinos, com concentrações variando de ng/L a µg/L, não havendo ainda normas regulatórias ou conhecimento para determinar exatamente seus efeitos sobre o ambiente ou saúde humana.

No presente estudo foi utilizada uma instalação de bancada de fluxo tangencial, composta basicamente por reservatório confeccionado em aço inox, célula de filtração (GE Osmonics SEPA-CFII), tubulações em aço inox, acessórios e sistema de resfriamento do reservatório. O sistema foi operado em circuito fechado, com recirculação total do permeado e concentrado, com água deionizada como matriz para o contaminante. As análises de quantificação do BFA no permeado e concentrado foram realizadas em equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência. Foram avaliados dois valores de pH, um próximo à neutralidade (6,5) e outro pouco acima da constante de dissociação ácida (pKa) do BFA (10,5).

Para o valor de pH de 10,5 foram obtidos fluxos permeados em média 20% superiores, com significância estatística, aos obtidos com o pH de 6,5. Em relação à rejeição de BFA, o valor de pH 10,5 apresentou valores variando entre 90 e 80% durante as 8 horas estudadas, enquanto para o valor de pH 6,5 o valor de rejeição ficou entre 70 e 60% ao longo das 8 horas avaliadas; tal elevação na rejeição também apresentou significância estatística. Não é consenso na literatura que valores mais elevados de pH proporcionem maiores fluxos permeados em membranas densas, devendo o resultado obtido nesse estudo ser posteriormente reavaliado. De outra forma, outros estudos já relataram o aumento da rejeição por membranas densas para valores de pH acima do pKa dos solutos estudados. Deve-se, no entanto, avaliar se esse resultado se sustentaria em períodos de operação mais longos, já que apresentou leve declínio ao longo das 8 horas avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanofiltração, bisfenol-A, tratamento de água, perturbadores endócrinos, contaminantes emergentes.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de centros urbanos implica no aumento da demanda por água, enquanto se intensifica a poluição dos corpos hídricos. Dessa forma, são necessárias tecnologias de tratamento cada vez mais sofisticadas para a utilização segura da água de mananciais contaminados. Dentre os contaminantes encontrados nos mananciais urbanizados, estão os fármacos ativos e os perturbadores endócrinos, com concentrações variando de ng/L a µg/L, não havendo ainda normas regulatórias ou conhecimento para determinar exatamente seus efeitos sobre o ambiente ou saúde humana. Podem ser encontrados indícios na literatura de que os perturbadores endócrinos, mesmo que nas baixas concentrações ambientais, podem interferir no funcionamento do corpo humano (ANSES, 2011; EFSA, 2011).

Os sistemas convencionais de tratamento não se mostram eficientes para o tratamento de águas contendo tais contaminantes, e visando contornar essa deficiência, podem-se utilizar tratamentos avançados de águas para consumo humano, a exemplo dos processos de separação por membranas. Esses processos têm se mostrado como alternativa promissora, sendo a nanofiltração aplicada quando se deseja remover compostos orgânicos de baixo peso molecular. Por utilizar geralmente membranas densas, a nanofiltração pode ser fortemente influenciada por interações eletrostáticas entre soluto e superfície da membrana (Nghiem *et al.*, 2005), sendo o nível de potencial elétrico de ambos governado pelos valores de pH da solução. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito de dois valores de pH distintos sobre a rejeição de bisfenol-A em matriz de água deionizada, utilizando-se um modelo de membrana comercial de nanofiltração (GE DESAL-DK).

METODOLOGIA UTILIZADA

Instalação de bancada utilizada nos experimentos de nanofiltração

Foi utilizada uma instalação de bancada de fluxo tangencial, conforme diversos outros trabalhos encontrados na literatura internacional. O sistema era composto basicamente pelas seguintes partes: reservatório confeccionado em aço inox (capacidade nominal de 25L), célula de filtração (GE Osmonics SEPA-CFII), tubulações em aço inox (diâmetro de 1”), acessórios (rotâmetro, manômetro e registro de agulha para o fluxo de concentrado) e sistema de resfriamento do reservatório. A instalação é mostrada na Figura 1. A célula de filtração utilizou membranas planas (aproximadamente 140 cm² de área efetiva de filtração) já adquiridas no tamanho adequado, espaçador de membrana tipo médio *fouling* e carreador de permeado padrão. O ajuste da pressão de operação foi feito pelo registro de agulha na linha de concentrado, e a pressão e vazão verificados no manômetro e rotâmetro, respectivamente, também presentes na linha de concentrado. O sistema de resfriamento contou com uma bomba peristáltica de velocidade variável e um trocador de calor helicoidal em aço inox, pelo qual circulou água em baixa temperatura. Uma sonda de temperatura dentro do reservatório monitorou a temperatura do efluente.

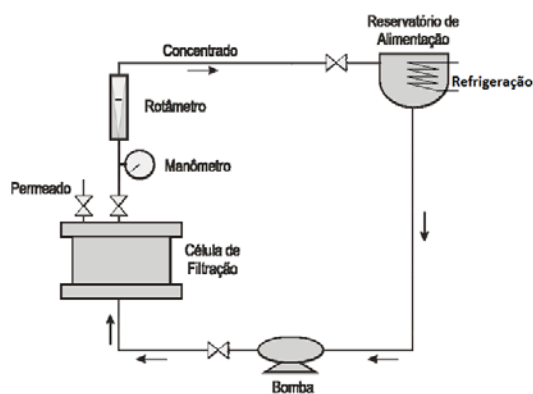


Figura 1 – Sistema de nanofiltração de bancada

Membrana de nanofiltração e reagentes químicos

Foi utilizada no estudo a membrana comercial DESAL DK (moderadamente hidrofóbica) do fabricante GE-Osmonics. A membrana é composta por uma fina camada de poliamida sobre suporte de polissulfona, e as demais características são apresentadas na Tabela 1. Para os valores de pH avaliados no estudo, a membrana apresenta potencial zeta negativo.

Foi utilizada água deionizada tanto como matriz da água de estudo como no preparo de soluções. O contaminante bisfenol-A foi fornecido pela empresa Sigma-Aldrich (pureza acima de 99%) e foi selecionado como modelo de contaminante devido à sua presença ser relativamente comum em mananciais urbanizados (Huang *et al.*, 2012). Uma solução estoque de concentração 1 g/L foi preparada para todos os experimentos e mantida sob refrigeração a -10°C. A acetonitrila utilizada nas análises de cromatografia possuía grau HPLC, o ácido fórmico pureza p.a. acima de 99% e o hidróxido de sódio para a correção do pH dos experimentos possuía pureza p.a.

A concentração inicial de BFA adotada para os estudos foi de 500 µg/L, levando-se em conta uma perspectiva pessimista de valores encontrados no ambiente, valores adotados por outros estudos e também a capacidade analítica disponível para quantificação do contaminante nas amostras de concentrado e permeado. A constante de dissociação ácida do bisfenol-A é de 10,1, sendo, portanto, um dos valores de referência para o estudo, sendo o outro valor avaliado de pH próximo à neutralidade (aproximadamente 6,5), buscando simular uma condição comum de pH para o tratamento de águas para abastecimento.

Tabela 1: Características da membrana de nanofiltração utilizada

Parâmetros	DESAL-DK	Referência
Massa molecular de corte (Da)	150-300 ¹	1 -Fabricante
Potencial Zeta (mV)	Neutro (pH = 3,9) ² -15 (pH = 6,5) ³ -23 (pH = 10,4) ⁴	2,3,4 - Al-amoudi <i>et al.</i> (2007)
Diâmetro médio dos poros (nm)	0,47 ⁵	5 – Zhang <i>et al.</i> (2006)
Ângulo de Contato (°)	58,3 ⁶	6- Norberg <i>et al.</i> (2007).
Permeabilidade para água (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar)	5,4 ⁷	7 - Fabricante

Protocolo dos experimentos de nanofiltração

Foram realizadas triplicatas dos experimentos para uma mesma condição operacional, sempre utilizando água deionizada como matriz. Os valores operacionais foram adotados da literatura e adaptados para a instalação disponível para o estudo. A Tabela 2 apresenta os parâmetros operacionais utilizados em todos os experimentos. O sistema operou com recirculação total de concentrado e permeado.

Tabela 2: parâmetros operacionais adotados nos 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

Previamente a cada experimento uma nova membrana era deixada submersa em água deionizada por 24 horas para remoção de compostos de conservação ou resíduos. As membranas eram então inseridas no módulo e passavam por etapa de pré-compactação por 30 minutos, sob pressão levemente superior à de operação, realizando-se também o ajuste do pH pela adição de NaOH ao reservatório. Após essa etapa, era inserido o contaminante no reservatório e iniciavam-se efetivamente os experimentos. Todos os experimentos eram conduzidos por um total de 8 horas, sendo coletada uma amostra do reservatório no tempo zero para quantificação inicial do contaminante. As demais coletas de concentrado e permeado, além da mensuração do volume permeado produzido eram realizadas a cada 30 minutos durante as duas primeiras horas de experimento, e posteriormente a cada 60 minutos até o término de 8 horas de operação. Todas as coletas de concentrado para quantificação de bisfenol-A no concentrado foram realizadas no reservatório. Ao final de cada experimento a membrana era removida da célula de filtração, o sistema era drenado e então abastecido com 20L de água destilada, que circulava no equipamento durante 30 minutos para limpeza.

Métodos analíticos

Todas as análises de quantificação de bisfenol-A foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando coluna RP-18. O método foi adaptado da literatura (Kim *et al.*, 2008 e Nghiem *et al.*, 2008) buscando-se redução do tempo total de análise e melhoria da intensidade e resolução do sinal para o comprimento de onda monitorado (280 nm). Os principais parâmetros do método de cromatografia utilizado são apresentados na Tabela 3. As calibrações do método de cromatografia implantado apresentaram coeficiente de correlação (R^2) acima de 0,99 para todas as calibrações realizadas. A avaliação do pH foi feita por método potenciométrico, de acordo com Standard Methods (2005).

Tabela 3: 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

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados apresentados estão em função dos valores médios dos experimentos em triplicatas, com as respectivas barras representando a variabilidade máxima dos valores. Os resultados de volume permeado obtidos utilizando-se a membrana DESAL-DK, para os dois valores de pH, estão apresentados na Figura 2. Percebe-se que o fluxo permeado para o valor de pH 10,5 (aproximadamente 50 L·m⁻²·h⁻¹) foi estatisticamente ($p=0,001$) superior àquele obtido trabalhando-se com o valor 6,5 (aproximadamente 43 L·m⁻²·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). 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 mais específica posteriormente.

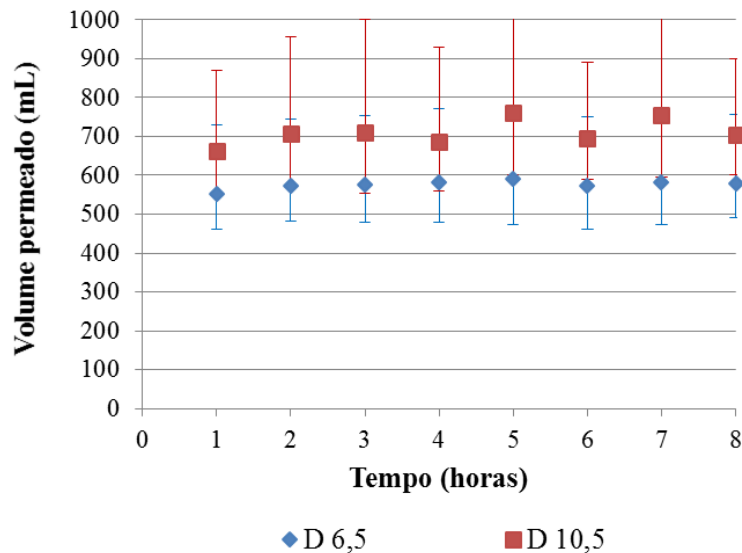


Figura 2 – Volume permeado para os valores de pH 6,5 e 10,5

Em relação à rejeição do BFA, é apresentada na Figura 3 uma comparação entre a capacidade da membrana D em remover o BFA da água de estudo 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 $\mu\text{g/L}$; para o valor de pH 10,5 a concentração de BFA inicialmente esteve abaixo dos 50 $\mu\text{g/L}$ e elevou-se para aproximadamente 100 $\mu\text{g/L}$ 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. Nghiem *et al.* (2005) também observaram aumento na rejeição de BFA trabalhando com a membrana NF270 e $\text{pH}=11$. Diferentemente do presente estudo, os autores não perceberam redução na rejeição de BFA ao longo das 12 horas avaliadas naquele estudo, permanecendo o valor de aproximadamente 100% ao longo de todo o tempo estudado. Não se pode afirmar, então, que o pH de 10,5 mantenha maior rejeição em períodos de operação mais longos para a membrana DESAL-DK, pois é possível observar na Figura 3 que os valores apresentaram rejeição levemente decrescentes ao longo das 8 horas avaliadas, podendo tal tendência de queda na rejeição se manter ao longo do tempo, eventualmente chegando ao mesmo valor encontrado para o valor de pH 6,5.

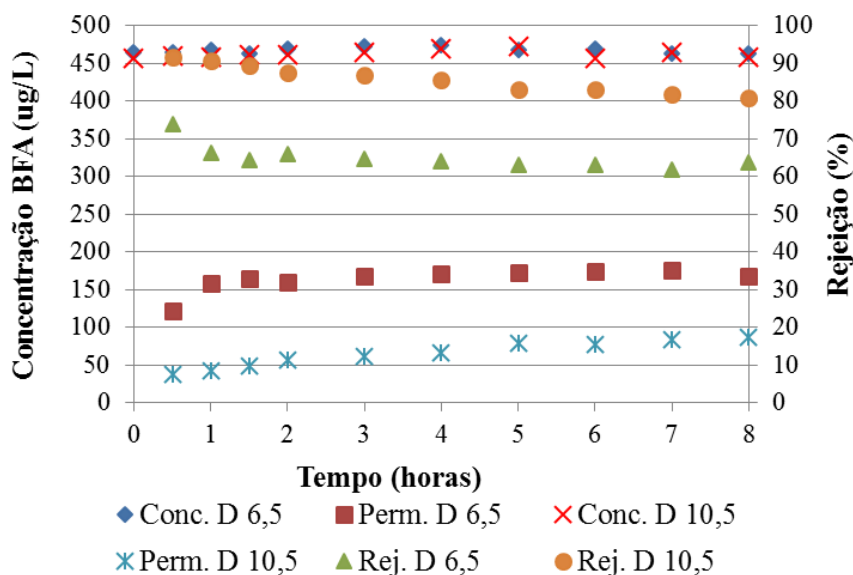


Figura 3 – Rejeição de bisfenol-A para pH 6,5 e 10,5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Valores de pH elevados (da ordem de 10,5) proporcionaram aumento no fluxo permeado obtido com a membrana DESAL-DK quando comparados aos obtidos com o pH 6,5, mantidas exatamente as mesmas condições operacionais. Entretanto os achados não encontram respaldo literário, já que nos trabalhos avaliados houve aumento do fluxo à medida que se reduzia o pH da água em estudo. Tal efeito de aumento do fluxo com alcalinização da água de estudo merece avaliação posterior mais minuciosa.

Em relação à rejeição de bisfenol-A, foi observado aumento na rejeição quando se estudou o pH de 10,5, sendo obtida rejeição cerca de 20% maior (em média, 80 contra 60%) em relação ao valor de pH 6,5. Contudo, a rejeição apresentou tendência suave de redução ao longo do tempo, e como foi avaliado um período de apenas 8 horas, não se pode afirmar que a maior rejeição em relação ao valor de pH 6,5 se sustente por períodos de tempo maiores. Sugere-se, portanto, que sejam avaliados períodos de tempo mais longos para uma avaliação mais exata da tendência da rejeição para valores de pH acima do pKa do BFA.

Ademais, é importante a avaliação da viabilidade técnica e econômica do tratamento de água utilizando membranas com valores de pH da água elevados, uma vez que tal condição operacional implica em uma série de custos e dificuldades operacionais adicionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE, ANSES. Effets Sanitaires du bisphénol A – Rapport du expertise collectif – et Connaissances relatives aux usages du bisphénol A – Rapport d'étude - Edition Scientifique, France, Sep. 2011.
2. AL-AMOUDI, A., WILLIAMS, P., MANDALE, S., LOVITT, R.W. Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability. Separation and Purification Technology, v.54, n.2, p.234-240, Apr. 2007.
3. APHA, AWWA e WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21a edição, Washington, E.U.A, 2005.
4. EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, EFSA. Statement on the ANSES reports on bisphenol A. EFSA Journal, v.9(12):2475, 2011
5. HUANG, Y.Q., WONG, C.K.C, ZHENG, J.S., BOUWMAN, H., BARRA, R., WAHLSTRÖM, B., NERETIN, L., WONG, M.H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. Environmental International, v.42, p.91-99, Jul. 2012.

6. KIM, J., PARK, P., LEE, C., KWON, H., LEE, S. A novel hybrid system for the removal of endocrine disrupting chemicals: Nanofiltration and homogeneous catalytic oxidation. *Journal of Membrane Science*, v.312, n.1-2, p.66-75, Apr. 2008.
7. LÓPEZ-MUÑOZ, M.J., SOTTO, A., ARSUAGA, J.M., VAN DER BRUGGEN, B. Influence of membrane, solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, v.66, n.1, p.194-201, Apr. 2009.
8. NANDA, D., TUNG, K., LI, Y., LIN, N., CHUANG, C. Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membranes for water softening. *Journal of Membrane Science*, v.349, n.1-2, p.411-420, Mar. 2010.
9. NGHIEM, L.D., SCHÄFER, A.I., ELIMELECH, M. Nanofiltration of Hormone Mimicking Trace Organic Contaminants. *Separation Science and Technology*, v.40, n.13, p.2663-2649, Aug 2005
10. NGHIEM, L.D., VOGEL, D., KHAN, S. Characterizing humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator. *Water Research*, v.42, n.15, p.4049-4058, Sep. 2008.
11. NORBERG, D., H., S., TAYLOR, J., ZHAO, Y. Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes. *Desalination*, v.202, n.1-3, p.45-52, Jan. 2007.
12. ZHANG, Y., CAUSSERAND, C., AIMAR, P., CRAVEDI, J.P. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research*, v.40, n.1, p.3793-3799, Jan. 2006.