

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA EPQB – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



TESE DE DOUTORADO

REMOÇÃO DE BISFENOL-A E 17α-ETINILESTRADIOL EM SOLUÇOES AQUOSAS POR UV/H₂O₂ E MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA

Carolina Gomes Moreira

Rio de Janeiro 2020 Carolina Gomes Moreira

REMOÇÃO DE BISFENOL-A E 17α-ETINILESTRADIOL EM SOLUÇOES AQUOSAS POR UV/H₂O₂ E MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores: Profa. Dra. Fabiana Valéria da Fonseca Profa. Dra. Daniele Maia Bila

> Rio de Janeiro Maio 2020

CIP - Catalogação na Publicação

Gomes Moreira, Carolina
GM838r
Remoção de Bisfenol-a e 17?-Etinilestradiol em soluções aquosas por UV/H202 e membrana de osmose inversa / Carolina Gomes Moreira. -- Rio de Janeiro, 2020.
236 f.
Orientador: Fabiana Valéria da Fonseca.
Coorientador: Daniele Maia Bila.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2020.
1. Bisfenol-A. 2. 17?-etinilestradiol. 3.
UV/H202. 4. Osmose inversa. 5. Adsorção. I. Valéria da Fonseca, Fabiana, orient. II. Maia Bila, Daniele, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Carolina Gomes Moreira

REMOÇÃO DE BISFENOL-A E 17α-ETINILESTRADIOL EM SOLUÇOES AQUOSAS POR UV/H₂O₂ E MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em: 04/05/2020

Profa. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.- EQ/UFRJ (Orientradora)

Profa. Daniele Maia Bila, D.Sc.-FEN/UERJ (Coorientadora)

Profa. Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti, D.Sc.-COPPE/UFRJ

Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.-IQ/UERJ

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.-EQ/UFRJ

Andrea Medeiros Salgado, D.Sc.-EQ/UFRJ

"Algo só é impossível até que alguém duvide e prove o contrário. A maioria de nós prefere olhar para fora e não para dentro de si mesmo" Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese à Deus por me permitir chegar até aqui com saúde e sabedoria, aos meus pais que estiveram sempre ao meu lado me apoiando e incentivando, aos meus familiares e amigos pelo apoio até nas horas mais difíceis dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me permitir chegar até aqui com saúde e a sensação de dever comprido.

Aos meus pais pelo apoio, incentivo e amor incondicional. Amo vocês!

Ao meu irmão e à minha cunhada, Helma, pelo apoio e incentivo.

À toda minha família por sempre acreditar e torcer por mim.

As minhas queridas orientadoras, Fabiana Valéria da Fonseca e Daniele Maia Bila pela dedicação e paciência. Sou muito grata por tudo!

À UFRRJ por me liberar para cursar o doutorado e aos meus amigos do Departamento de Ciências Ambientais, onde trabalho, por confiarem e acreditarem em mim.

As minhas amigas de Seropédica pelo carinho e apoio.

Aos meus amigos do Rio de Janeiro pelo suporte, carinho e apoio.

Aos meus amigos do Laboratório de Engenharia Sanitária da UERJ pela ajuda com as análises, carinho e apoio.

Aos meus amigos do LABTARE da UFRJ pelo carinho e apoio.

Aos alunos de IC que coorientei da UFRJ pela ajuda com as análises.

As minhas amigas do trabalho, Maria Carolina de Souza e Claudia Moster, pelas palavras de carinho, incentivo e apoio.

Ao meu amigo do trabalho, Bruno Soares, pelas conversas e ajuda com os desenhos e fluxogramas no Corel draw.

> Obrigada ao Flamengo pelas vitórias e as horas de lazer durante o doutorado.

RESUMO

MOREIRA, Carolina Gomes. **Remoção de Bisfenol-a e 17α-Etinilestradiol em soluções aquosas por UV/H₂O₂ e membrana de osmose inversa. Tese (Doutorado em Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.**

A presence dos micropoluentes no meio ambiente tem sido muito preocupante, uma vez que eles não estão sozinhos e sim em uma mistura complexa, podendo com isso ocasionar efeitos deletérios em humanos e animais. Os tratamentos convencionais das Estações de Tratamentos de Águas (ETA) e de Águas Residuárias (ETAR) não são eficientes na remoção desses micropoluentes, devido a dificuldade em separar e degradar esses compostos recalcitrantes. A remoção de compostos desreguladores endócrinos, como bisfenol A (BPA) e 17a-etinilestradiol (EE2), em baixas concentrações na água foi investigada usando dois processos de tratamento: oxidação avançada por UV/H₂O₂ (POA) e osmose inversa (separação por membrana) separadamente e combinados. Além disso, foram avaliadas a atividade estrogênica utilizando o ensaio in vitro YES e as adsorções do BPA e EE2 na superfície da membrana. Os mecanismos, de *fouling* e rejeição pela membrana, também foram avaliados. O delineamento fatorial 2³ foi utilizado para avaliar a influência de todos os parâmetros na remoção dos compostos. Para o BPA, o melhor desempenho de UV/H₂O₂ foi obtido utilizando os valores mais altos estabelecidos em todos os parâmetros, atingindo 48% de remoção. Para o EE2, o melhor desempenho (40%) foi obtido quando a razão mássica entre H₂O₂ e EE2 foi aproximadamente 10 vezes mais e com o aumento da dose de UV (97,92 kJ.m⁻²), a remoção de EE2 aumentou (70,4%). Nos dois casos, a eficiência de remoção aumentou à medida que a concentração de H₂O₂ aumentou. A formação de subprodutos do BPA com atividade estrogênica foi observada após o tratamento com UV/H₂O₂. A eficiência de rejeição da membrana variou de 60% a 84% para o BPA e de 90% a 98% para o EE2 e todos os experimentos mostraram adsorção de BPA e EE2 na superfície da membrana. Portanto, a membrana OI apresentou melhor eficiência de remoção para ambos os compostos (exclusão por tamanho e adsorção) do que o processo UV/H₂O₂ nas condições de tratamento avaliadas. Modelos são aplicados para descrever a retenção de micropoluente nas membranas de OI. O modelo de Hermia demonstrou que os valores se encaixavam melhor nas equações padrão de filtragem de bloqueio e filtragem de torta para descrever o mecanismo de incrustação para EE2 e para o BPA foi filtração de torta. Os espectros de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) indicaram a presença de BPA e EE2 na superfície das membranas. Todas as membranas utilizadas apresentaram aumento no potencial zeta, provavelmente devido ao fouling presente na membrana. O mecanismo de rejeição de BPA e EE2 por membrana foi preferencialmente por exclusão de tamanho, porque a maioria dos compostos foram detectados no concentrado. O BPA mostrou maior afinidade pela membrana, o que resultou em maior adsorção e consequentemente menor rejeição. A remoção da mistura de BPA e EE2 pela membrana OI combinada com UV/H₂O₂ demonstrou que as eficiências de remoção dos micropoluentes alvo aumentavam com o aumento da dosagem de H₂O₂. Portanto, variou de 85% a 96% para EE2 e 63% a 91% para BPA no permeado e variou de 52% a 87% para EE2 e 32% a 82% para BPA no concentrado com a dosagem de H_2O_2 variando de 100 a 1000 µg.L⁻¹. Esses resultados indicaram que o processo de OI combinada com UV/H₂O₂ é uma tecnologia promissora para diminuir as emissões de BPA e EE2 (em µg.L⁻¹) em condições amenas. A redução da atividade estrogênica foi alta, variando de 92% a 98% e 50% a 93% para os, permeado e o concentrado, tratado com UV/H₂O₂, respectivamente.

Palavras-chave: Bisfenol-A; 17α-etinilestradiol; UV/H₂O₂; osmose inversa; adsorção.

ABSTRACT

The presence of micropollutants in the environment has been very worrying, since they are not alone but in a complex mixture, which can cause deleterious effects on humans and animals. The conventional treatments of Water Treatment Plants (WTP) and Wastewater (WWTP) are not efficient in the complete removal of these micropollutants, due to the difficulty in separating and degrading these recalcitrant compounds. Removal of endocrine disrupting compounds, bisphenol A (BPA) and 17α-etinilestradiol (EE2), in low concentrations, from water was investigated using two treatment processes, UV/H₂O₂ advanced oxidation (AOP) and reverse osmosis (membrane separation) separately and associated. Furthermore, changes in estrogenic activity using in vitro yeast estrogen screen assay as well as the adsorptions of BPA and EE2 by the membrane surface were evaluated. The mechanisms, of fouling and rejection by the membrane, were also evaluated. A factorial design 2^3 was used to assess the influence of all parameters in the removal. For the BPA, the best UV/H₂O₂ performance was obtained using the highest established values of all parameters, reaching 48% of removal. For the EE2, the best UV/H_2O_2 performance was obtained when the mass ratio between H_2O_2 and EE2 was approximately 10 times more (40%) and with increased of UV dose (97,92 kJ.m⁻²) the EE2 removal increased (70,4%). In both cases, removal efficiency increased as H₂O₂ concentration increased. The formation of estrogenic by-products of BPA was observed in UV/H₂O₂. The membrane rejection efficiency varied from 60% to 84% for BPA and 90% to 98% for EE2 and all experiments showed adsorption of BPA and EE2 by the membrane surface. Therefore, the OI membrane showed better removal efficiency for both compounds (exclusion by size and adsorption) than UV/H₂O₂ process under the evaluated treatment conditions. Models are applied to describe the retention of micropollutant on RO membranes. Hermia's model demonstrated that the values fitted better the standard blocking filtration and cake filtration equations for describing the fouling mechanism for EE2 and for BPA was cake filtration. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra have indicated the presence of BPA and EE2 on the membranes surface. All the membranes used showed an increase in the zeta potencial, probably due to the fouling present in the membrane. The rejection mechanism of BPA and EE2 by membrane was preferably by size exclusion because the most compounds were detected in the concentrate. The BPA showed more affinity for the membrane which resulted in a greater adsorption and consequently less rejection. The removal of the BPA and EE2 mixture by the OI membrane combined with UV/H₂O₂ demonstrated that the removal efficiencies of target micropollutants increased with the increase of H₂O₂ dosage. Therefore, ranged from 85% to 96% for EE2 and 63% to 91% for BPA in RO permeate and ranged from 52% to 87% for EE2 and 32% to 82% for BPA in concentrate as the H_2O_2 dosage ranging from 100 to 1000 µg.L⁻¹. These results indicated that the RO process combined with UV/H₂O₂ is a promising technology to decreasion emissions of BPA and EE2 (at $\mu g.L^{-1}$) at mild conditions. The estrogenic activity reduction was high, ranged from 92% to 98% and 50% to 93% for UV/H₂O₂ treated permeate and UV/H₂O₂ treated concentrate samples, respectively.

Keywords: Bisphenol-A; 17α-ethinylestradiol; UV/H₂O₂; reverse osmosis; adsorption.

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS	13			
	LISTA DE TABELAS 1:				
	LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	17			
Capítulo 1.	Introdução	19			
1.1	INTRODUÇÃO E JUSTIFIVATIVA	20			
1.2	HIPÓTESES	22			
1.3	OBJETIVO GERAL	22			
1.4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22			
1.5	ESTRUTURA DO TEXTO	23			
1.6	RESUMO DAS PRINCIPAIS ANÁLISES DESENVOLVIDAS	23			
	NESTE TRABALHO				
Capítulo 2.	Fundamentação Teórica	25			
2.1	CONTAMINANTES EMERGENTES: UMA AMEAÇA A SAÚDE	26			
	DOS SERES HUMANOS E ANIMAIS				
	2.1.1. Bisfenol-A	27			
	2.1.2. 17α-Etinilestradiol	31			
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	37			
	2.2.1. UV/H ₂ O ₂	43			
2.3	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	46			
	2.3.1. Osmose inversa	50			
2.4	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETECÇÃO E	54			
	QUANTIFICAÇÃO DOS MICROPOLUENTES BISFENOL-A E				
	17A-ETINILESTRADIOL				
	2.4.1. Extração em fase sólida (EFS)	54			
	2.4.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	55			
2.5	MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA	57			
	2.5.1. Yeast Estrogen Screen (YES)	57			
Capítulo 3.	Tratamento do Bisfenol-a (BPA) em água usando UV/H2O2 e	60			
	membrana de osmose inversa (OI): avaliação da atividade estrogênica				
	e adsorção pela membrana				
3.1	INTRODUÇÃO	61			
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	63			
	3.2.1. Químicos	63			
	3.2.2. Processo Oxidativo Avançado	63			
	3.2.3. Processo de Separação por Membrana e Caracterização	66			
	3.2.4. Teste de Adsorção	68			
	3.2.5. Métodos Analíticos	68			
	3.2.6. Avaliação da Atividade Estrogênica	69			
3.3	RESULTADOS E DISCUSSOES	70			
	3.3.1. Processo Oxidativo Avançado	70			
	3.3.2. Processo com Membranas e Adsorção	74			
2.4	3.3.3. Atividade Estrogênica do BPA e das amostras	77			
3.4	CONCLUSOES	81			
Capítulo 4.	Tratamento do 17a-etinilestradiol (EE2) em água usando UV/H ₂ O ₂ e 83				
	membrana de osmose inversa (OI): avaliação da atividade estrogênica				
4 4	e aasorçao pela membrane	<u>.</u>			
4.1	INTRUDUÇAU MATERIALS E MÉTODOS	84			
4.2	MATERIAIS E METUDUS	85			
	4.2.1. Quimicos	85			

	4.2.2. Processo Oxidativo Avançado	86
	4.2.3. Processo de Separação por Membrana e Caracterização	87
	4.2.4. Teste de Adsorção	87
	4.2.5. Métodos Analíticos	88
	4.2.6. Avaliação da Atividade Estrogênica	88
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
	4.3.1. Processo Oxidativo Avançado	88
	4.3.2. Processo com Membranas e Adsorção	93
	4.3.3. Atividade Estrogênica do EE2 e das amostras	96
4.4	CONCLUSÕES	100
Capítulo 5.	Avaliação da interação soluto-membrana do 17a-etinilestradiol (EE2)	101
-	em membrana de osmose inversa (OI) em soluções aquosas	
5.1	INTRODUÇÃO	102
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	104
	5.2.1. Químicos	104
	5.2.2. Caracterização da membrana	105
	5.2.3. Processo de Osmose Inversa	105
	5.2.4. Teste de Adsorção	108
	5.2.5. Métodos Analíticos	109
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	109
	5.3.1. Caracterização da membrana TW30	109
	5.3.2. Rejeição do EE2	112
	5.3.3. Adsorção do EE2 pela membrana	116
	5.3.4. Avaliação dos modelos de filtração	117
5.4	CONCLUSÕES	121
Capítulo 6.	Tratamento de soluções aquosas contendo Bisfenol-a (BPA) e 17a-	122
	etinilestradiol (EE2) por osmose inversa (OI) e UV/H2O2	
	combinados: avaliação da atividade estrogênica	
6.1	INTRODUÇÃO	123
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	125
	6.2.1. Químicos	125
	6.2.2. Osmose Inversa e caracterização	126
	6.2.3. Oxidação por UV/H2O2	127
	6.2.4. Metodologia Analítica	128
	6.2.5. Avaliação da Atividade Estrogênica	128
6.3	RESULTADOS E DISCUSSOES	128
	6.3.1. Rejeição/Remoção do BPA e EE2 pela membrana de OI	128
	associada com UV/H2O2	
	6.3.2. Atividade estrogênica das amostras utilizando o ensaio in	132
	vitro YES	
6.4	CONCLUSOES	137
Capítulo 7.	Considerações Finais	138
7.1	RECOMENDAÇÕES FUTURAS	139
Capítulo 8.	Referências	140
Apêndice 1.	Comparação da interação soluto-membrana de soluções aquosas contendo BPA e EE2	158
Apêndice 2.	Caracterização da membrana nova e após a permeação das	166
	amostras	
Apêndice 3.	amostras Resultados do ensaio de recuperação do cartucho	174
Apêndice 3. Apêndice 4.	amostras Resultados do ensaio de recuperação do cartucho Resultados do ensaio de adsorção em garrafa da membrana de OI	174 176

Apêndice 5.	Balanço de massa do Processo de Separação por Membranas	178
ANEXO 1		179
ANEXO 2		198
ANEXO 3		208
ANEXO 4		222
ANEXO 5		232

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1	Fluxograma dos tratamentos e análises desenvolvidas nesse estudo com os compostos BPA e EE2	24
Figura 2-1	Estrutura molecular do BPA	27
Figura 2-2	Estrutura molecular do hormônio EE2	32
Figura 2-3	Eluxograma com os principais Processos Oxidativos Avancados	39
Figura 2-4	Principais características das técnicas de senaração com membranas	47
i iguiu 2	que utilizam diferenca de pressão como forca motriz	• /
Figura 2-5	Mecanismo de separação por membrana de OI	50
Figura 2-6	Tipos de mecanismos de <i>fouling</i> na membrana em sistema <i>dead-end</i>	52
I Igula 2 0	com os compostos BPA e EE2	52
Figura 2-7	Ilustração da expressão da indução estrogênica por células de	58
	levedura Saccharomyces cerevisiae (1) e (2) expressão do REh no	
	plasmídeo, (3) ativação do receptor (4) expressão de lac-Z (5)	
	produção da β -Galactosidase (6) mudança de coloração de amarelo	
	para vermelho	
Figura 2-8	Microplaca de 96 poços. Linhas (A) e (C) referem à amostra	59
	ambiental; (E) e (G) ao padrão E2 como controle positivo e (B), (D),	
	(F) e (H) como controle negativo	
Figura 3-1	Sistema de tratamento com UV/H ₂ O ₂	64
Figura 3-2	Layout do sistema dead-end de separação por membrane em escala	66
	de bancada	
Figura 3-3	Previstos versus atuais valores de remoção do BPA	72
Figura 3-4	Efeito dos parâmetros na eficiência de remoção do BPA	73
Figura 3-5	Gráfico cubo com três fatores para o tratamento com UV/H2O2	74
	utilizados para avaliar a eficiência de remoção do BPA	
Figura 3-6	Fluxo normalizado por tempo da permeação das soluções de BPA	75
	nas pressões 5, 10, 15 e 20 bar	
Figura 3-7	Curva dose-resposta do E2 (2724 to 1,33 ng.L ⁻¹) e BPA (24750000	78
	to 12090 ng.L ⁻¹) obtida a partir do ensaio <i>in vitro</i> YES	
Figura 3-8	Gráfico cubo dos três fatores de tratamento com UV/H2O2	79
	utilizados para avaliar a atividade estrogênica expressa em ng.L ⁻¹	
	Eq-E	
Figura 3-9	Redução da atividade estrogênica das amostras com BPA tratadas	80
	pelo processo de OI	
Figura 4-1	Previstos versus experimentais valores de remoção do EE2	91
Figura 4-2	Efeito dos parâmetros na eficiência de remoção do EE2	92
Figura 4-3	Gráfico cubo com três fatores para o tratamento com UV/H2O2	93
-	utilizados para avaliar a eficiência de remoção do EE2	
Figura 4-4	Fluxo normalizado por tempo da permeação das soluções de EE2	94
-	nas pressões 5, 10, 15 e 20 bar	
Figura 4-5	Curva dose-resposta do padrão E2 (2,724 a 0,00133 µg.L ⁻¹) e do	96
-	composto EE2 (2,724 a 0,00133 µg.L ⁻¹) obtidas pelo ensaio YES	
Figura 4-6	Gráfico cubo dos três fatores de tratamento com UV/H2O2	97
-	utilizados para avaliar a atividade estrogênica expressa em µg.L ⁻¹	
	Eq-E2 após os tratamentos	
Figura 4-7	Percentual de redução da atividade estrogênica após o tratamento	98
-	com UV/ H ₂ O ₂ em cada condição investigada	
0	com UV/ H_2O_2 em cada condição investigada	

Figura 4-8	Percentual de redução da atividade estrogênica após o tratamento por OL em cada condição testada	99
Figura 5-1	Potencial zeta da membrana nova e das membranas após a	110
Figura 5-2	Comparação entre os espectros de FTIR obtidos para as membranas após a filtração de cada solução, para EE2 puro e para uma nova membrana	111
Figura 5-3	Eficiências de rejeição das soluções de EE2 pela membrana TW30 a 5 e 10 bar de pressão e as concentrações de EE2 nas correntes de alimentação e permeado	113
Figura 5-4	Fluxos do permeado ao longo do tempo das soluções de EE2 e da água ultrapura em (a) 5 bar e (b) 10 bar	115
Figura 6-1	Rejeição/Remoção de BPA e EE2 no permeado e concentrado da OI tratado com UV/ H_2O_2 em dois testes	131
Figura 6-2	Fluxo da amostra ao longo do tempo em comparação com o fluxo de água ultrapura	132
Figura 6-3	Curva dose-resposta do padrão E2 (2,724 a 0,00133 μ g.L ⁻¹) e dos compostos EE2 (2,724 a 0,00133 μ g.L ⁻¹) e BPA (24750 a 12,09 μ g.L ⁻¹) obtidas pelo ensaio YES	133
Figura 6-4	Curvas dose-resposta da alimentação, do controle negativo e das condições 1 e 2, obtidas pelo ensaio <i>in vitro</i> YES	134
Figura 6-5	Redução da atividade estrogênica após tratamento combinado nas duas condições estudadas	135
Figura Ap2-1	Espectros FTIR do composto puro, da membrana nova, da membrana após a permeação da solução com 10 µg.L ⁻¹ e 1000 µg.L ⁻¹ de BPA.	167
Figura Ap2-2	Perfis de degradação térmica da membrana nova, composto puro e da membrana após a permeação das soluções	168
Figura Ap2-3	Perfis de degradação térmica da membrana nova, composto puro e da membrana TW30 após a permeação das soluções	170
Figura Ap2-4	Potencial zeta da membrana nova e das membranas após a permeação das soluções nas duas concentrações estudadas	172
Figura An5-1	Curva analítica de 50 μ gL ⁻¹ do EE2 como as concentrações de cada triplicata utilizadas para o cálculo do LD	234
Figura An5-2	\hat{Curva} analítica de 500 µgL ⁻¹ do EE2 como as concentrações de cada triplicata utilizadas para o cálculo do LD	235
Figura An5-3	Curva analítica de 1000 µg.L ⁻¹ do BPA como as concentrações de cada triplicata utilizadas para o cálculo do LD	236

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1	Propriedades físico-químicas do BPA	28		
Tabela 2-2	Compilação da literatura de estudos sobre os tipos de efeitos			
	causados em alguns organismos na presença do BPA			
Tabela 2-3	Propriedades físico-químicas do EE2	32		
Tabela 2-4	Compilação da literatura de estudos sobre os tipos de efeitos	34		
	causados em alguns organismos na presença do EE2			
Tabela 2-5	Compilação da literatura de estudos sobre a remoção de micropoluentes por POA em diferentes matrizes ambientais			
Tabela 2-6	Compilação da literatura sobre resultados de remoção do BPA e dos hormônios por LIV/HaOa em água e efluentes industriais			
Tabela 2-7	Compilação de estudos na literatura com a aplicação dos PSM utilizados em diferentes matrizes ambientais aquosas	48		
Tabela 2-8	Compilação de estudos na literatura com sobre a remoção do	53		
1 40014 2 0	BPA e dos hormônios por membranas de OI em água e	55		
Tabala 3-1	Enternes industrials	64		
Tabela 3-1	Matriz codificada a respecta provista	65		
Tabela 3-2	Características da membrana TW30 ⁺	67		
Tabela 3-4	Matriz fatorial com três variáveis e seus valores, concentração	70		
	final de BPA e porcentagem de remoção de BPA em água	70		
	ultranura anós tratamento com UV/H_2O_2			
Tabela 3-5	Análise da variância	71		
Tabela 3-6	Percentual de rejejção da membrana TW30 para as soluções	76		
Tubblu b b	de 10 μ g.L ⁻¹ e 1000 μ g.L ⁻¹ de BPA nas pressões estudadas	10		
Tabela 3-7	CE50 e PR obtidas pelo ensaio <i>in vitro</i> YES para E2 e BPA	78		
Tabela 4-1	Fatores atuais e seus níveis	86		
Tabela 4-2	Matriz codificada e resposta prevista	87		
Tabela 4-3	Matriz fatorial com três variáveis e seus valores, concentração			
	final de EE2 e porcentagem de remoção de EE2 em água			
	ultrapura após tratamento com UV/H ₂ O ₂			
Tabela 4-4	Análise da variância	90		
Tabela 4-5	Percentual de rejeição da membrana TW30 para as soluções	95		
	de 5 μg.L ⁻¹ e 1000 μg.L ⁻¹ de EE2 nas pressões estudadas			
Tabela 4-6	Valores de CE50 e potência relativa dos compostos	97		
Tabela 5-1	Estrutura química e características do 17α-etinilestradiol	104		
Tabela 5-2	Características da membrane TW30 ⁺	105		
Tabela 5-3	Leis de filtragem de bloqueio	108		
Tabela 5-4	Ensaio de adsorção com EE2 em água ultrapura a 25 $^{\circ}$ C	116		
Tabela 5-5	Fluxos de água e do permeado e os tipos de declínio do fluxo	118		
	devido à filtração de soluções com diferentes concentrações de EE2 a 5 e 10 bar			
Tabela 5-6	Modelo de Hermia para descrever o mecanismo fouling	120		
Tabela 6-1	Estrutura química e características do BPA e EE2	126		
Tabela 6-2	Características da membrana TW30 ⁺	126		
Tabela 6-3	As concentrações de BPA e EE2 detectadas no permeado e	129		
	concentrado da OI e após o tratamento com UV/H2O2			
Tabela 6-4	Concentração das soluções com os DEs antes e após os	134		
	tratamentos combinados			

- Tabela Ap1-1 Fluxos de água e permeado e os tipos de declínio do fluxo 159 devido à filtração de soluções com diferentes concentrações de BPA a 5, 10, 15 e 20 bar
- Tabela Ap1-2Fluxos de água e permeado e os tipos de declínio do fluxo161devido à filtração de soluções com diferentes concentraçõesde EE2 a 5, 10, 15 e 20 bar
- Tabela Ap1-3Modelo de Hermia para descrever o mecanismo fouling164(valores K, J0 e R²) do composto BPA nas pressões estudadas
- Tabela Ap1-4Modelo de Hermia para descrever o mecanismo fouling165(valores K, J0 e R²) do composto EE2 nas pressões estudadas
- Tabela Ap2-1Variação do ângulo de contato da membrana após a 171permeação das amostras de BPA e EE2

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila
AE	Atividade estrogênica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BLYES	Bioluminescence Estrogen Assay
BRM	Bioreator de Membranas
BPA	Bisfenol-A
CDE	Composto Desregulador Endócrino
CG	Cromatografia Gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRG	Clorofenol B-d-Galactopiranosida
CPV	Cloreto de Polivinila
CL50	Concentração Letal para matar 50 % da população exposta
CAT	Catalase
DE	Desreguladores Endócrinos
DNA	Ácido desoxirribonucleico
FO	Potencial de Oxidação
E0 F1	Fetrona
E1 E2	178-Estradiol
E2 E3	Estrial
E5 EE2	17a Etinilectradial
EE2 EES	Extração em Fase Sólida
EN	Exhação em l'ase Sonda
	Especifoliente de Massas
Eq-E	Equivalente a concentração de E2
E-screen	Ensaro com centras de levedura
	Enzyme Linked mininuno Sorbent Assay
EIA	Estação de Tratamento de Aguas
EIAK	Estação de Tratamento de Água Residuaria
EIE	Estação de Tratamento de Esgoto
EtOH	Etanol
FLU	Fluorescencia
GSTs	S-transferase de Glutationa
H ₂ O	Agua
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
J	Fluxo de Permeado
LAC	Lodo Ativado Convencional
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
Log Kow	Hidrofobicidade
mg.L ⁻¹	Miligrama por Litro
mg.m ⁻²	Miligrama por metro ao quadrado
µgL⁻¹	Micrograma por Litro
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
ng.L ⁻¹	Nanograma por Litro
·OH	Radical Hidroxila
CO_2	Gás Carbônico
O ₃	Ozônio

OI	Osmose Inversa
PAP	Permeabilidade à água pura
POA	Processos Oxidativos Avançados
PSM	Processos de Separação por Membranas
POE	Poluentes Orgânicos Emergentes
Rec	Grau de Recuperação
Rej	Taxa de Rejeição
REh	Receptores de Estrogênio humano
$S_2O_8^{-2}$	Íon Persulfato
TiO ₂	Dióxido de Titâneo
VIS	Visível
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
YES	Yeast Estrogen Screen

Esse Capítulo é formado por uma breve introdução abordando a problemática e as justificativas para o desenvolvimento dessa pesquisa. Um enfoque maior é dado no que há de novo e na contribuição para a sociedade. Além disso, são apresentadas as hipóteses, os objetivos, geral e específicos e um fluxograma das análises desenvolvidas.

1.1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Com o passar dos anos, novas substâncias vêm sendo criadas com o objetivo de facilitar as práticas industriais, domésticas e pessoais. Em virtude disso, as técnicas de remoção destas substâncias do meio ambiente também têm o seu avanço. Muitas dessas substâncias são classificadas como micropoluentes por estarem presentes nos efluentes industriais e domésticos em concentrações vestigiais, variando de ngL⁻¹ a μ gL⁻¹. Entre elas destacam-se os fármacos, hormônios esteróides, plastificantes, substâncias químicas industriais, pesticidas, agrotóxicos e muitos outros compostos (BILA & DEZOTTI, 2007; SANSON, 2012; HE et al., 2019).

A presença dos micropoluentes no meio ambiente tem sido muito preocupante, uma vez que eles não estão sozinhos e sim em uma mistura complexa, podendo com isso ocasionar efeitos sinérgicos ou aditivos (LUO et al, 2014; PETRIE et al, 2015; YU et al., 2019). Dentre esses compostos mais utilizados, destacam-se o bisfenol-A (BPA) e o 17 α -etinilestradiol (EE2) que são altamente tóxicos, amplamente utilizados no cotidiano humano, como na produção da maioria dos plásticos e anticoncepcionais, respectivamente. Além disso, estão presentes nas águas superficiais com concentrações de 56 e 0,35 µgL⁻¹, respectivamente (He et al., 2019).

Alguns processos de tratamento vêm sendo investigados de diversas formas, pois é comprovado que os tratamentos, primário e secundário das Estações de Tratamentos de Águas (ETA) e de Águas Residuárias (ETAR) não são eficientes na remoção desses micropoluentes, devido a dificuldade em separar e degradar esses compostos recalcitrantes.

Com o progresso científico e o crescente conhecimento sobre os efeitos desses micropoluentes, os países se esforçaram para expandir a regulamentação e o monitoramento de alguns micropoluentes sem legislação vigente (CUNHA et al., 2016).

Dessa forma, o emprego de tecnologias avançadas, que atinjam altas remoções de diversos micropoluentes, torna-se cada vez mais necessária para se evitar bioacumulações e, consequentemente, aumento dos efeitos deletérios em humanos e animais. Nesse sentido, podem ser citados os seguintes tratamentos: Processos Biológicos Avançados, Processos de Separação por Membranas, Processos Oxidativos Avançados, bem como a integração desses processos, visando altas remoções de micropoluentes em matrizes aquosas (JOSEPH et al., 2013; PARK et al., 2017; MIKLOS et al., 2018).

Dentro do grupo dos processos oxidativos avançados encontra-se o uso de peróxido de hidrogênio associado a radiação ultravioleta (UV/H₂O₂). Este tratamento ocorre em um sistema homogêneo e a liberação do radical hidroxila é feita pela ação da radiação ultravioleta na decomposição do peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Outro processo que tem sido cada vez mais utilizado como um tratamento terciário é o processo de separação por membrana, especialmente nas Estações de Tratamento de Águas e Esgotos, visando ao reúso com alto grau de pureza. Nesse cenário, membranas principalmente as de nanofiltração (NF) e de osmose inversa (OI) vem sendo utilizadas na remoção de sólidos dissolvidos, carbono orgânico e íons inorgânicos (BELLONA et al., 2004). No caso dos micropoluentes, como os desreguladores endócrinos, fármacos, pesticidas, as membranas de OI e NF também estão sendo utilizadas (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2009; YUKSEL et al., 2013; SADMANI et al., 2014; DHARUPANEEDIA et al., 2019). A OI também pode ser usada em combinação com outros processos de separação, como microfiltração, ultrafiltração, destilação e pervaporação, aumentando sua eficácia (SAHAR et al., 2011; AL-RIFAI et al., 2011) e com outros processos oxidativos avançados, como UV/H₂O₂, foto fenton, O₃/H₂O₂, entre outros.

Um dos fenômenos que ocorre nos processos de filtração com membranas de OI é a polarização da concentração e está diretamente relacionada com as condições de escoamento e concentração da corrente de alimentação. Outro fenômeno que pode ocorrer e resulta na queda contínua do fluxo do permeado com o tempo é o *fouling* e normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto (HARBERT et al., 2006; LI et al., 2008). O *fouling* químico é causado pela adsorção de materiais orgânicos na superfície da membrana, esta que geralmente é sintetizada com materiais poliméricos como a poliamida, de propriedades hidrofóbica e iônicas. Esse fenômeno é abordado em diversos estudos que avaliam a eficiência de rejeição de compostos orgânicos por membranas de OI (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2009; LINARES et al., 2011; SADMANI et al., 2014; TAHERAN et al., 2016), o que se faz necessário um considerável esforço de pesquisa principalmente no entendimento desse mecanismo.

A maioria dos estudos relatados na literatura, realizam ensaios de degradação e remoção desses compostos em concentrações na ordem de unidades de mgL⁻¹, tanto dos compostos como do oxidante, sendo que são encontradas no meio ambiente em concentrações muito baixas, em torno de μ gL⁻¹ e ngL⁻¹. Portanto, é necessário o estudo da degradação e remoção desses compostos nessas concentrações ambientalmente relevantes e além disso, associar estudos sobre a remoção da atividade estrogênica nessas condições e a aplicação de modelo matemático que descrevam os tipos de *fouling* ocorrido na membrana a partir da permeação de compostos orgânicos que podem reduzir a eficiência de remoção das membranas de NF e OI (LI et al. 2018).

Diante do exposto, esse estudo objetivou a degradação e remoção de BPA e EE2, comumente encontrados em matrizes aquosas e classificadas como desreguladores endócrinos (DEs), por processo oxidativo avançado e membranas de osmose inversa, separados e combinados. Além disso, avaliar a atividade estrogênica, adsorção dos compostos pela membrana e os mecanismos, de *fouling* e de rejeição pela membrana.

1.2.HIPÓTESES

 \geq EE2 e BPA podem ser degradados por processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂) e removidos por processo de separação por membrana (Osmose inversa) reduzindo assim a sua atividade estrogênica em soluções aquosas;

A concentração inicial dos micropoluentes em água influenciam na eficiência dos processos investigados;

A separação dos micropoluentes por osmose inversa ocorre preferencialmente por mecanismo de adsorção na membrana.

1.3.OBJETIVO GERAL

Esta tese teve como objetivo principal o estudo da degradação e remoção de bisfenol-A (BPA) e 17α -etinilestradiol (EE2), classificados como desreguladores endócrinos (DE) presentes em matrizes aquosas, por UV/H₂O₂ e membranas de osmose inversa.

1.4.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a degradação do EE2 e BPA por UV/H_2O_2 em soluções aquosas;

Investigar o uso de membrana de osmose inversa, TW 30, previamente utilizada em outros estudos, na remoção do EE2 e do BPA em soluções aquosas;

Estudar o efeito dos processos de tratamento na remoção da atividade estrogênica do EE2 e BPA;

 Investigar o efeito da concentração inicial do micropoluente no mecanismo de separação;

Avaliar as características da membrana após processo de separação, visando à compreensão dos mecanismos envolvidos na separação;

Avaliar a combinação dos processos investigados na eficiência de remoção dos micropoluentes e da atividade estrogênica em soluções aquosas;

Avaliar a interação soluto-membrana de forma a investigar o efeito de processos adsortivos.

1.5. ESTRUTURA DO TEXTO

Este trabalho está estruturado em formato de artigo nos capítulos 3, 4, 5 e 6. O **Capítulo** 1 é composto por uma introdução geral, justificativas, hipóteses e objetivos. No **Capítulo 2** é apresentado uma fundamentação teórica na qual essa tese foi embasada. Portanto, sobre os micropoluentes estudados, processo oxidativo avançado, membranas, métodos de detecção e quantificação, atividade estrogênica. O **Capítulo 3** é composto pelo artigo publicado na revista Water Science & Technology titulado como "Treatment of Bisphenol A (BPA) in water using UV/H₂O₂ and reverse osmosis (RO) membranes: Assessment of estrogenic activity and membrane adsorption". O **Capítulo 4** é semelhante ao Capítulo 5 é apresentado outro artigo, sendo que, em processo de submissão titulado como "Assessment of adsorption mechanism of the 17 α -ethynylestradiol (EE2) at reverse osmosis (RO) membrane in aqueous solutions". O **Capítulo 6** engloba o artigo titulado como "Combined reverse osmosis (RO) and UV/ H₂O₂ treatment of aqueous solutions containing Bisphenol A (BPA) and 17 α -ethinylestradiol (EE2): Assessment of estrogenic activity", este se encontra em processo de submissão. No **Capítulo 7** constam as considerações finais.

1.6.RESUMO DAS PRINCIPAIS ANÁLISES DESENVOLVIDAS NESTE TRABALHO

O diagrama apresentado na Figura 1-1 apresenta todos os experimentos realizados durante o desenvolvimento desse trabalho. Na Figura 1-1, temos os compostos (BPA e EE2) individualmente tratados tanto por UV/H₂O₂ quanto por OI e juntos em um tratamento associado, a quantificação dos compostos e avaliação da atividade estrogênica por CLAE e ensaio YES, respectivamente. Além disso, a caracterização da membrana nova e após o tratamento, por meio da permeabilidade à água pura (PAP), rejeição salina, potencial zeta, ângulo de contato, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica, um estudo da adsorção dos compostos pela membrana de OI e a avaliação da interação solutomembrana.



Figura 1-1: Fluxograma dos tratamentos e análises desenvolvidas nesse estudo com os compostos BPA e EE2

Capítulo 2. Fundamentação teórica

Esse Capítulo sintetiza as teorias e o estado d'arte dos processos utilizados nessa pesquisa. Um breve enfoque sobre contaminantes emergentes, com destaque para os micropoluentes estudados (Bisphenol-A e 17α -etinilestradiol). Em seguida uma abordagem sobre os processos de tratamento utilizados (UV/H₂O₂ e Osmose inversa) na remoção dos micropoluentes e além disso, a interação solutomembrana e os mecanismos de fouling presentes na membrana. Para finalizar, as análises desenvolvidas para avaliar a eficiência dos tratamentos (Cromatografia Líquida de alta eficiência e ensaio in vitro YES).

Parte desse referencial teórico foi publicado no "Journal of Water Resource and Protection" em abril de 2017, e está disponível no Anexo 1:

Silva, L.L.S., **Moreira, C.G.**, Curzio, B.A., Fonseca, F.V. (2017). Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes - A Review. Journal of Water Resource and Protection, 9, 411-431. https://doi.org/10.4236/jwarp.2017.95027

2.1.CONTAMINANTES EMERGENTES: UMA AMEAÇA A SAÚDE DOS SERES HUMANOS E ANIMAIS

Compostos orgânicos sintéticos estão cada vez mais presentes no meio ambiente e são responsáveis por diversos efeitos nocivos aos seres humanos e animais (BAIRD e CANN, 2011). Esses compostos são suspeitos de interferirem no bom funcionamento do sistema endócrino imitando e/ou antagonizando o efeito dos hormônios endógenos e ainda podem afetar na síntese e no metabolismo, por fim podem causar distúrbios na síntese de receptores de hormônios específicos (SILVA et al., 2012; YUKSEL et al., 2013).

Esses compostos são chamados de contaminantes emergentes, de poluentes orgânicos emergentes (POE) ou micropoluentes, que são compostos químicos presentes em diversos produtos comerciais, como medicamentos, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc. Entretanto, não são usualmente monitorados ou ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (SILVA & COLLINS, 2011).

Toneladas dessas substâncias são produzidas e comercializadas mundialmente para o consumo da população e inseridas no meio ambiente através do esgoto doméstico e de resíduos agrícolas e industriais, com isso acabam alcançando os corpos hídricos devido à ineficiência dos tratamentos convencionais de esgoto, além do descarte inadequado dessas substâncias (SANSON, 2012; YUKSEL et al., 2013; PETRIE et al, 2015).

Dentre os micropoluentes, os desreguladores endócrionos (DEs) são os mais preocupantes, pois os hormônios endógenos (produzidos pelo próprio organismo dos animais), no qual fazem parte dos DEs, têm sido considerados os de maior potencial estrogênico quando comparados aos exógenos (compostos industriais como os pesticidas), em uma escala de 10² a 10⁷ em ordem de grandeza de diferença (HAMID & ESKICIOGLU, 2012). Além disso, o estradiol (E2) é o estrogênico mais ativo, conferindo o status de DE com maior potencial estrogênico (BILA, 2005; HAMID & ESKICIOGLU, 2012).

Com o desenvolvimento de métodos analíticos de identificação e quantificação dos micropoluentes, centenas desses compostos foram detectados, dentre eles os DES, que estão presentes em concentrações baixas nas matrizes ambientais. Entretanto, mesmo assim são suficientes para causarem algum efeito biológico devido ao alto potencial estrogênico (CÉDAT et al., 2016).

As estações de tratamento de águas residuárias constituem uma das principais fontes de contaminantes emergentes no meio ambiente, pois recebem todos os efluentes oriundos das

fontes geradoras como residências, hospitais, indústrias, etc. No entanto, muitos desses contaminantes não são removidos pelos processos convencionais, sendo necessário a utilização de tratamentos terciários, que podem ser usados sozinhos ou integrados, como por exemplo, a nanofiltração, osmose inversa, processos oxidativos avançados, ozônio, carvão ativado, BRM (Biorreator com membranas), entres outros (GEBHARDT & SCHRÖDER, 2007; REIF et al., 2008; MIRALLES-CUEVAS et al., 2013; JAMES et al., 2014; LIU et al., 2014; LÖWENBERG et al., 2014).

Dentre os micropoluentes conhecidos, o Bisfenol-A (BPA) e 17α-Etinilestradiol (EE2), tem sido detectados em diferentes matrizes aquosas como águas superficiais, esgotos sanitários e efluentes industriais (TERNER et al., 1999, MONTAGNER et al., 2011, PEREIRA et al., 2014, LUO et al., 2014). Portanto, estes serão objetos desse estudo e a seguir uma breve descrição dessas substâncias.

2.1.1.Bisfenol-A

O bisfenol-A (abreviado como BPA, 4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano; Fig. 2-1) é identificado como um desregulador endócrino (STAPLES et al., 1998; SHARMA et al., 2015) e é utilizado como intermediário na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi, como estabilizador ou antioxidante na fabricação do policloreto de vinila (PVC), retardantes de chamas e outros produtos específicos.



Figura 2-1: Estrutura molecular do BPA

O BPA é obtido através da combinação de dois mols de fenol com um mol de acetona em pH baixo e alta temperatura (STAPLES et al., 1998). As propriedades físico-químicas do BPA são apresentadas na Tabela 2-1.

CAS	80-05-7
Massa molar (gmol ⁻¹)	228
Fórmula molecular	$C_{15}H_{16}O_2$
Solubilidade em água (mg.L-1)	120-300
рКа	10,3
log Kow	3,32

Tabela 2-1: Propriedades físico-químicas do BPA

Em um ensaio com levedura, pesquisadores da Universidade de Stanfor descobriram a desregulação endócrina do BPA e identificaram uma proteína ligadora de estrogênio e mais tarde a existência de um ligante endógeno acoplado a esta proteína. Portanto, foi possível relatar que a levedura produzia E2, sendo que a atividade estrogênica não era derivada da levedura e sim do meio de cultura preparado com água autoclavada em frasco de policarbonato, cerca de 2-3 µg.L⁻¹ de BPA foram detectados nessa água autoclavada (GOLOUBKOVA & SPRITZER, 2000).

Estudos *in vitro* demonstraram que o BPA apresenta atividade estrogênica fraca quando comparada ao E2 ou estriol (E3), sendo aproximadamente 1000-15000 vezes menos potente, ou seja, há a competição para se ligar aos receptores de estrogênio, porém a afinidade do receptor pelo BPA é 1000 vezes mais baixa do que pelo E2 (GOLOUBKOVA & SPRITZER, 2000), atuando tanto quanto agonista como antagonista (LEANDRO, 2006).

A migração das substâncias indesejáveis do policarbonato se dá a níveis de traços, durante a esterilização do policarbonato, das embalagens de alimentos, revestimento epóxi das latas e resinas utilizadas em aplicações odontológicas, nos quais o BPA é utilizado como estabilizador ou antioxidante (LEANDRO, 2006).

O BPA pode induzir fenômenos de feminização de peixes (BIRKETT & LESTER, 2003) e é também considerado o causador do câncer de próstata, doenças cardiovasculares, diabetes tipo 2, desequilíbrio hormonal, alterações nas enzimas hepáticas (OLMEZ-HANCI et al., 2015) e efeitos neurológicos e comportamental (OLMEZ-HANCI et al., 2015; CÉDAT et al., 2016). A Tabela 2-2 apresenta uma relação dos efeitos causados em diversos organismos na presença de diferentes concentrações de BPA.

Organismo	Metodologia	Substância	Concentração	Efeitos	Referência
Daphnia magna (microcrustáceo)	Exposição da <i>Daphnia</i> <i>magna</i> à água contendo BPA com 10 organismos cada teste. Após 1 hora a freqüência cardíaca foi medida.	BPA	0,28, 1,385 e 2,49 μg.L ⁻¹ de BPA	Concluiu-se que o BPA alterou as freqüências cardíacas da <i>Daphnia</i> <i>magna</i> e os mesmos resultados poderiam ser vistos em humanos.	Payne et al., 2016
<i>Daphnia magna</i> (microcrustáceo)	Os animais foram expostos por 21 dias. A expressão de vários marcadores bioquímicos e os efeitos sobre os parâmetros de crescimento, muda e reprodução foram examinados.	BPA e um derivado da lignina (LD-BP, um análogo do BPA)	2 a 2000 μg.L ⁻¹	Os resultados mostraram que o peso dos organismos aumentou significativamente após a exposição em relação ao controle. Na maior concentração de exposição da mistura binária, as atividades de acetilcolinesterase e α -glicosidase, fecundidade e o número de neonatos por cria foram significativamente alterados.	Jemec et al., 2012
<i>Daphnia magna</i> (microcrustáceo)	Exposição da <i>Daphnia</i> magna a concentrações letais de BPA. Utilizou-se a análise de componentes principais após 48 h de exposição.	BPA	700 a 2100 μg.L ⁻¹	Aumento de alguns aminoácidos, como a alanina, valina, isoleucina, leucina, arginina, fenilalanina e tirosina. Estas alterações metabólicas foram correlacionadas com a diminuição da glicose e do lactato.	Nagato et al., 2015

Tabela 2-2: Compilação da literatura de estudos sobre os tipos de efeitos causados em alguns organismos na presença do BPA

Continuação da Tabela 2-2

<i>Daphnia magna</i> (microcrustáceo)	Exposição da Daphnia magna ao BPA para elucidar se o composto induz alterações nas atividades das enzimas antioxidantes catalase (CAT) e S-transferase de glutationa (GSTs) e o nível de peroxidação lipídica no microcrustáceo. Esses biomarcadores foram avaliados após o período de exposição aguda (48 h) e crônica (21 d).	BPA	1730 e 13800 μg.L ⁻¹	CAT e GSTs foram alterados da mesma maneira após as duas durações de exposição. A atividade da CAT e o nível de peroxidação lipídica permaneceram inalterados nos organismos expostos a concentrações subletais de BPA. A taxa de reprodução já foi consideravelmente afetada em 1730 μ g.L ⁻¹ , enquanto ao crescimento foi afetado apenas na concentração mais alta (13800 μ g.L ⁻¹), onde também foi observada mortalidade significativa.	Jemec et al., 2012
--	--	-----	------------------------------------	---	--------------------

Em alguns países como a Austrália e os Estados Unidos já existem legislações que controlam a presença do BPA nas águas, tanto para as destinadas ao consumo humano quanto em efluentes de tratamento secundário que também serão destinados ao consumo humano (NRMMC, 2008; USEPA, 2009; WHO, 2011; NRMMC, 2015; BUI et al., 2016). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) permite a presença do grupo de fenóis em água potável até 400 μ g.L⁻¹. No Brasil, a RDC-41/2011 (ANVISA, 2006), dispõe sobre a proibição do uso do BPA em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes. Em relação ao descarte nos corpos hídricos e a presença na água para consumo humano e em alimentos, não há nenhuma legislação vigente. O ministério do Meio Ambiente, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina o teor máximo de fenóis totais em águas naturais, para aquelas substâncias que reagem com 4-aminoantipirina, sendo classificadas como persistentes, tóxicos e bioacumulativos, o valor de 3 μ g.L⁻¹ para corpos d'água classe I e II e de 10 μ g.L⁻¹ para classe III (BRASIL, CONAMA N° 357).

Em 2003, a produção anual de BPA excedeu 2,7 milhões de toneladas, e sua produção continua aumentando (MICHAŁOWICZ, 2014) e devido à incompleta degradação nas estações de tratamento, o BPA está presente tanto em rios quanto em água potável variando de 0,2 a 13 μ g.L⁻¹ (MONTAGNER et al., 2011) e 3,5 e 59,8 ng.L⁻¹ (SANTHI et al. 2012), respectivamente. Nos corpos hídricos no mundo todo, como na China, França, Grécia e Estados Unidos em concentrações variando de 0,013 a 2,14 μ g.L⁻¹(LUO et al., 2014),

Altas concentrações são encontradas em lixiviados de aterros sanitários como 17200 µg.L⁻¹ (YAMAMOTO et al., 2001; OLMEZ-HANCI et al., 2015).

Novas técnicas de tratamento estão sendo utilizadas visando a remoção do BPA, como o biológico associado a um outro tratamento, como o BRM (NGUYEN et al., 2012; BA et al., 2014), a utilização de técnicas avançadas, como os processos oxidativos (RICHARD et al., 2014; OLMEZ-HANCI et al., 2015); membranas (CARTAGENA et al., 2013; SADMANI et al., 2014) e carvão ativado (HÉRNANDEZ-LEAS et al., 2011; OCAMPO-PÉREZ et al., 2012).

2.1.2.17a-Etinilestradiol

Os hormônios desempenham papeis importantes no corpo humano, como por exemplo, controlar os níveis de sais, açucares e líquido no sangue, atuar no crescimento, no desenvolvimento, na reprodução, na determinação das características sexuais de um determinado organismo e no uso e armazenamento de energia. São sintetizados por glândulas

localizadas em diferentes áreas do corpo, como a tireóide, hipófise, gônadas e as glândulas supra-renais (BIRKETT & LESTER, 2003). A Figura 2-2 apresenta a estrutura molecular do hormônio EE2.



Figura 2-2: Estrutura molecular do hormônio EE2

O EE2 é sintético, preparado a partir da estrona através da etinilação com etino, sódio e amida de sódio. O EE2 é um estrogênio bioativo utilizado por via oral, que pode ser usado em muitas formulações de pílulas anticoncepcionais orais combinados. Portanto, acaba sendo um dos compostos mais comumente utilizados para esta finalidade. As propriedades físico-químicas do EE2 são apresentadas na Tabela 2-3.

Tabela 2-3: Propriedades físico-químicas do EE2

CAS	57-63-6
Massa molar (g.mol ⁻¹)	296,4
Fórmula Molecular	$C_{20}H_{24}O_2$
Solubilidade em água (mgL ⁻¹)	11
рКа	10,4
logKow	3,67

Os hormônios podem atuar sob alguns mecanismos de ação, primeiramente em um mecanismo de ação de uma resposta natural, onde os hormônios se encaixam perfeitamente aos receptores transmitindo sinais indispensáveis às células e o complexo formado se liga a regiões específicas do DNA presente no núcleo da célula determinando assim a ação dos genes. Entretanto, outras substâncias químicas (DEs) também podem ser ligar aos receptores hormonais e enviar sinais diferentes e fora de tempo às células, atuando como um mimetizador, ou seja, imitando a ação de um determinado hormônio. Tal processo é chamado de efeito agonista. Além disso, se a substância química se ligar ao receptor, mas nenhuma resposta for produzida, estará agindo como um bloqueador dos sinais normais dos hormônios que seriam

enviados às células, este processo é chamado de efeito antagonista (BIRKETT & LESTER, 2003; GHISELLI & JARDIM, 2007).

Entre os efeitos observados em espécies aquáticas com concentrações variando de 16 a 840 ng.L⁻¹ de EE2 (ARIS et al., 2014), há mudanças de crescimento e deformidades físicas em metade dos indivíduos da espécie *Pimephales promelas* (LÄNGE et al., 2001), aumento do índice hepatossomal, que é o aumento da concentração de vitelogenina (VTG) em machos da espécie *Chalcalburnus tarichi* (KAPTANER et al., 2009), alteração nas transcrições de genes que afetam a função dos órgãos e a morte de 22% dos indivíduos da espécie *Xenopus laevis* (TOMPSETT, et al., 2012).

A Tabela 2-4 apresenta uma relação dos efeitos causados em diversos organismos na presença de diferentes concentrações de EE2.

Organismo	Metodologia	Substância	Concentração	Efeitos	Referência
<i>Daphnia magna</i> (Microcrustáceo)	Exposição da <i>Daphnia magna</i> a concentrações ambientalmente relevantes dos fármacos individualmente e em mistura por 40 dias.	EE2 e fluoxetina	0,1 e 1,0 μg.L ⁻¹	A exposição ao EE2 diminuiu o número de neonatos produzidos pela fêmea. A exposição à mistura de EE2 + fluoxetina aumentou o tempo até a primeira reprodução.	Luna et al., 2015
Potamopyrgus antipodarum (Caramujo de água doce)	Exposição do <i>P. antipodarum</i> a concentrações ambientalmente relevantes dos fármacos para avaliar os efeitos sobre a reprodução através do monitoramento da expressão de transcritos responsivos ao estrogênio (receptor de estrogênio e genes que codificam a vitelogenina).	EE2 e Nanopril	0,025 μg.L ⁻¹ de EE2	A exposição ao EE2 estimulou significativamente a produção de embriões. A presença de nanopril levou ao aumento dos efeitos do EE2. Em contraste, a exposição combinada ao nanopril diminuiu os efeitos do EE2 em concentrações que estimulavam a reprodução e a expressão de genes responsivos ao estrogênio quando aplicados na ausência de nanopril.	Völker et al., 2014
Crassostrea gigas (ostra)	Exposição do <i>Crassostrea gigas</i> ao EE2. A embriotoxicidade foi avaliada calculando a percentagem de larvas anormais obtidas no desenvolvimento por 20 h. A genotoxicidade foi medida em paralelo.	EE2	0,006 a 0,504 μg.L ⁻¹	O EE2 não apresentou efeito tóxico para os embriões de ostras dentro da faixa de concentrações testadas	Wessel et al., 2008

Tabela 2-4: Compilação da literatura de estudos sobre os tipos de efeitos causados em alguns organismos na presença do EE2

<i>Danio rerio</i> (peixe)	Peixes foram expostos ao EE2 durante o desenvolvimento inicial: da fertilização ao nascimento. A vitelogenina foi medida em homogenato de corpo inteiro por ELISA e a razão sexual foi determinada pelo exame histológico das gônadas.	EE2	0,015 μg.L ⁻¹	Todos os períodos de exposição induziram significativamente a síntese de vitelogenina e afetaram a diferenciação sexual, levando ao desenvolvimento de ovo-testículos. Houve a feminização completa do peixe após um período maior de exposição.	Andersen et al., 2003
<i>Hydra vulgaris</i> (pólipo de água doce)	Exposição do <i>Hydra vulgaris</i> ao EE2 e BPA.	EE2 e BPA		A mortalidade foi registrada em altas concentrações, com CL50 de 96 horas de 3800 μ g.L ⁻¹ e 6900 μ g.L ⁻¹ para EE2 e BPA, respectivamente. A estrutura e fisiologia dos pólipos foram adversamente afetada em concentrações superiores a 58 μ g.L ⁻¹ de EE2 e 42 μ g.L ⁻¹ de BPA.	Pascoe et al., 2002
Chrysemys picta (tartaruga)	No estágio de desenvolvimento, as tartarugas incubadas a 26ºC (temperatura indutora dos machos) foram tratadas. Cinco meses após a eclosão, as tartarugas foram estudadas com um teste de navegação espacial. Cada indivíduo foi testado por 14 dias consecutivos.	BPA e EE2	 BPA High (100 μg.L⁻¹), BPA Baixo (0,01 μg.L⁻¹), EE2 (0,2 μg.L⁻¹), ou controle 	Os resultados mostram que a exposição a 100 µg.L ⁻¹ de BPA e EE2 melhoraram a aprendizagem e a memória espacial de navegação.	Manshack et al., 2016

Pimephales promelas (peixe)	Pimephales promelas foram expostos ao EE2 e BPA do ovo (24 horas após a fertilização) a 26 dias após o nascimento. Os peixes foram analisados microscopicamente para determinar o grau de desenvolvimento esquelético e a ocorrência de anormalidades na coluna vertebral, incluindo compressão vertebral, fusão óssea e curvaturas da coluna vertebral.	EE2 e BPA	0,1 a 100 μg.L ⁻¹ de EE2 e 0,1 a 1000 μg.L ⁻¹ de BPA	O desenvolvimento esquelético foi significativamente afetado em peixes expostos à EE2: malformações vertebrais foram observadas em até 62% dos peixes em uma dose-resposta não monotônica.	Warner et al., 2007
<i>Oryzias latipes</i> (peixe)	Ovos fertilizados foram coletados de 6 a 10 casais, agrupados, separados e distribuídos em 9 placas de vidro. Cada placa de Petri continha 50 ovos fertilizados em 50 mL de água de poço e cada grupo de tratamento tinha três repetições biológicas. Para peixes tratados com CDE, aproximadamente 8 horas após a fertilização (fase final da blástula), a água do poço foi substituída por água contendo os químicos de teste BPA ou EE2.	EE2 e BPA	0,05 μg.L ⁻¹ de EE2 e 100 μg.L ⁻¹ de BPA	As exposições dos ovos ao BPA e EE2 durante os primeiros 7 dias de desenvolvimento embrionário, levou a uma redução significativa na taxa de fertilização na prole duas gerações mais tarde, bem como uma redução na sobrevivência do embrião na prole três gerações mais tarde.	Bhandari et al., 2015
Assim como o BPA, os hormônios também são encontrados nos corpos hídricos em concentrações baixas (µg.L⁻¹ a ng.L⁻¹), mas o suficiente para causarem algum efeito biológico devido ao alto potencial estrogênico dessas substâncias (CÉDAT et al., 2016).

Os hormônios naturais estrona (E1), E2, E3 e o sintético, EE2, são os compostos estrogênicos mais comumente encontrados em águas residuárias. Em 1999, Terner et al., detectaram hormônios no esgoto bruto do Rio de Janeiro em uma ETE da Penha, com concentrações de E2 e E1 de 0,021 μ g.L⁻¹ e 0,04 μ g.L⁻¹, respectivamente. Alguns estudos abordaram concentrações encontradas dos hormônios em estações de tratamento de água residuária na China, França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos variando de 0,001 a 0,8 μ g.L⁻¹ (LUO et al., 2014).

A presença desses hormônios nas águas em alguns países já é controlada, como na Austrália e nos Estados Unidos. Além disso, estabelecem critérios para os sistemas de reuso da água potável e no tratamento secundário de efluentes destinados ao reuso (NRMMC, 2008; AUDENAERT et al., 2014). No Brasil não há nenhuma legislação que controle a presença dos hormônios nos corpos hídricos e na água potável, já que a Portaria 2914 (BRASIL, 2011), que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água de consumo humano e seu padrão de potabilidade, não contempla os mencionados fármacos e desreguladores endócrinos.

2.2.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Recentemente os processos oxidativos avançados (POA) ganharam muita atenção devido ao alto potencial de remoção dos DEs em águas residuárias (CÉDAT et al., 2016), água, esgoto, sedimentos, solo e lodo (OLMEZ-HANCI et al., 2015).

Os POA são caracterizados pela geração de radicais hidroxilas ('OH), oxidantes não seletivos e com elevado poder reativo ($E_0=2,8$ V), capazes de degradarem as mais complexas estruturas orgânicas, desde a quebra da ligação carbono-carbono ao ataque aos anéis aromáticos dos compostos recalcitrantes, como os DEs (MARK et al., 1990; NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

De acordo com Kommineni et al. (2000), os estágios de oxidação dos POA envolvem, preferencialmente, dois estágios: (1) formação de oxidantes fortes e (2) a reação desses oxidantes com contaminantes orgânicos na água. Após a formação dos radicais ·OH, dois tipos de reações iniciais são propostos, a abstração do átomo de hidrogênio para a formação de água

(Equação 2-1) ou a adição de 'OH em olefinas ou aromáticos para a abertura dos anéis (Equação 2-2).

$$CH_3OH + \cdot OH \rightarrow \cdot CH_2OH \quad 3 \cdot OH/O_2 \quad CO_2 + H_2O \rightarrow$$
 (2-1)



No entanto, em algumas situações pode não ocorrer a degradação completa dos compostos orgânicos, com isso ocorrem outras reações em cadeia, apresentadas pelas Equações 2-3, 2-4, 2-5, 2-6 e 2-7.

$RH + OH \rightarrow H_2O + R$	(2-2)	3)
	\ <u>~</u> .	~,

$$2 \cdot OH \to H_2O_2 \tag{2-4}$$

$$\cdot R + H2O2 \rightarrow ROH + \cdot OH \tag{2-5}$$

$$\cdot R + O2 \rightarrow ROO \cdot \tag{2-6}$$

 $\text{ROO} \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R} \cdot$ (2-7)

Estes processos podem ser divididos em homogêneos (catalisador e substrato ou apenas substrato formando uma única fase) e heterogêneos (catalisador e substrato formam duas ou mais fases, sendo geralmente o catalisador de forma sólida) e a geração dos radicais hidroxila pode ocorrer na presença ou ausência de radiação ultravioleta. (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). Quando a reação é completa, os radicais hidroxila degradam as moléculas orgânicas em CO₂, H₂O e íons inorgânicos (ESPLUGAS et al., 2007; LUO et al., 2014).

Alguns estudos têm mostrado que tratamentos com ozônio (O₃), ozônio/UV (O₃/UV), UV/dióxido de titânio (UV/TiO₂) e UV/peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) estão entre os principais POA para a degradação de DEs (ROSENFELDT et al., 2007; HUANG & HUANG, 2009; OLMEZ-HANCI et al., 2015; CÈDAT et al., 2016). A Figura 2-3 apresenta os POA mais utilizados.

(2-2)



Figura 2-3: Fluxograma com os principais Processos Oxidativos Avançados (elaboração própria, 2016)

Os POA têm sido largamente empregados no tratamento de efluentes na indústria e nas águas para consumo humano, por conseguirem a mineralização total de algumas substâncias. Entretanto, esses processos têm algumas desvantagens, como a formação de subprodutos (alguns apresentam capacidade de gerarem efeitos mais relevantes que seus componentes primários), formação de bromatos e, se mal conduzidos, podem acontecer reações paralelas, nas quais pode haver o consumo de agentes oxidantes (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). A Tabela 2-5 apresenta uma relação dos POA utilizados para remoção de micropoluentes em diferentes matrizes aquosas.

Microp.	Matriz	РОА	Condições	Remoção (%)	Referência
Ibuprofeno	Água sintética e Efluente de ETAR	UV/H ₂ O ₂ ; UV/S ₂ O ₈ ²⁻	Conc. de $S_2O_8^{2-}$ = 770 mg.L ⁻¹ e conc. deH ₂ O ₂ = 136 mg.L ⁻¹ pH 6,0; bancada	92,2	Kwon et al., 2015
Bisfenol-A	Água sintética	Fenton	Conc. de Fe ⁺⁶ = 0,14 mg.L ⁻¹ ; pH 7,0; 10 min; bancada	97,5	Han et al., 2015
Atrazina	Água sintética	UV/H ₂ O ₂ ; UV/S ₂ O ₈ ²⁻ ; UV/HSO ₅ ¹⁻	Conc. de $H_2O_2 = 0,68-6,46 \text{ mg.L}^{-1}$; Conc. de $S_2O_8^{2-} = 0-19,2 \text{ mg.L}^{-1}$; Conc. de $HSO_5^{1-} = 0-11,3 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 3,0-11,0; bancada	100	Khan et al., 2014
Estrona	Água sintética	UV; UV/H ₂ O ₂ ; O ₃ ; O ₃ /H ₂ O ₂ ; O ₃ /UV; O ₃ /UV/H ₂ O ₂	Conc. de $O_3 = 0,33-1,31 \text{ mg.L}^{-1}$; Conc. de H_2O_2 = 20-60 mg.L ⁻¹ ; pH 6,5; 15-75 min; bancada	100	Sarkar et al., 2014
Bisfenol-A	Água sintética	O ₃	Conc. de $O_3 = 288 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 3; 25 min; bancada	87-99,5	Kusvuran & Yildirim, 2013
Acetaminofeno, Atorvastatina etc.	Esgoto	O ₃ /US	Conc. de O ₃ = 7-12 mg.L ⁻¹ ; US = 0-100%; 1-13 min; escala piloto	90-100	Ibánez et al., 2013
Diclofenaco	Água sintética	O ₃ /TiO ₂ /UVA	Conc. de O_3 = 10 mg.L ⁻¹ ; Conc. de Ti O_2 = 1500 mg.L ⁻¹ ; pH 5,0; λ = 313 nm; 30 min; bancada	100	Aguinaco et al., 2012
Ac. Mefenamico, Atenolol etc.	Efluente secundário	UV; UV/ H_2O_2 ; F e^{+2}/H_2O_2 ; F $e^{+2}/H_2O_2/UV$	Conc. de $H_2O_2 = 0.50 \text{ mg.L}^{-1}$; Conc. de $Fe^{+2} = 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7,0-7,42; $\lambda = 254-290 \text{ nm}$; 10-90min; escala industrial	0-100	De la Cruz et al., 2012

Tabela 2-5: Compilação da literatura de estudos sobre a remoção de micropoluentes por POA em diferentes matrizes ambientais

Microp.: micropoluente

Continuação da Tabela 2-5

Atrazina	Água sintética	MW/UV/H ₂ O ₂	Conc. de H ₂ O ₂ = 0-500 mg.L ⁻¹ ; pH 5,0-7,0; λ = 200-320 nm; 20 min; bancada	100	Chen et al., 2011
Aldeído hexil-cinâmico, Benzofenona-3, Bisfenol-A, Butilparabeno, Cafeína, etc	Água sintética	O ₃	Conc. de O ₃ = 8,3-15 mg.L ⁻¹ ; pH 8,4; 15-45 min; bancada	95 - >99	Hernández-Leal et al., 2011
Atenolol, Atorvastatina, Atrazina, Benzofenona, Bisfenol-A, etc.	Efluente secundário	O ₃ /H ₂ O ₂	O_3/H_2O_2 Conc. de $O_3 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; Conc. de $H_2O_2 = 3,5$ mg.L ⁻¹ ; pH 6,9; 5 min; escala piloto		Gerrity et al., 2011
E1, E2, E3, EE2	Água sintética	US	Conc. de HCO ₃ ⁻ = 0-610 mg.L ⁻¹ ; 2 kW ; pH 7,0; 20 min; 20 °C; bancada	10-70	Suri et al., 2010
Ac. Clofíbrico, Ac. Mefenamico, Benzafribrato, Cafeína, etc	Efluente ETAR após ultrafiltração	O ₃	Conc. de $O_3 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 6,5-8,0; 15 min; escala industrial	0 ->90	Sui et al., 2010
Antipirina, Diclofenaco, Ketoprofeno, IsopropilLatipirine, Indometacim, etc.	Efluente secundário de esgoto	UV/H ₂ O ₂	Conc. de $H_2O_2 = 7,8$ mg.L ⁻¹ ; 5 min; bancada	60-100	Kim et al., 2009
Atrazina	Água sintética	Elétron-fenton	Conc. de Fe ⁺³ = 5,6 mg.L ⁻¹ ; Conc. de Cu ⁺² = 254 mg.L ⁻¹ ; pH 3,0; 22 min; bancada	100	Balci et al., 2009

Continuação da Tabela 2-5

Timol, Triclosan, Ibuprofeno, Naproxeno, ketoprofeno, etc.	Efluente secundário	O ₃	Conc. de O ₃ = 3 mg.L ⁻¹ ; pH 2,0; 27 min; bancada/escala piloto	>80	Nakada et al., 2007
Nonilfenol, Octilfenol	Água sintética	O ₃	Conc. de $O_3 = 0,7-1 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 9,0; bancada	85	Bo Ning et al., 2007
Dietilftalato	Água de rio	O ₃ /UV	Conc. de $O_3 = 45 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 7,0; 30 min; bancada	100	Oh et al., 2006
Bisfenol-A	Água de rio	O_3	Conc. de $O_3 = 1-10$ mg.L ⁻¹ ; pH 8,2-8,5; 7 min; bancada/escala piloto	60-100	Choi et al., 2006
Atrazina	Água sintética	$H_2O_2/UV; Fe^{+3}/UV;$ $Fe^{+2}/H_2O_2; Fe^{+3}/H_2O_2$	Conc. de $Fe^{+3} = 3,4-28 \text{ mg.L}^{-1}$; Conc. de Fe^{+2} = 15,6 mg.L ⁻¹ ; Conc. de $H_2O_2 = 4,8-170$ mg.L ⁻¹ ; pH 3,0; 40-400 s; bancada	90	Laat et al., 1999

O POA proposto nesta tese foi o UV/H₂O₂, portanto a seguir uma breve descrição do processo.

2.2.1.UV/H₂O₂

Esse tratamento é classificado como um processo homogêneo que combina radiação ultravioleta (UV) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e apresenta custo e benefício eficiente comparado aos outros processos de degradação dos micropoluentes, pois podem ser utilizados em baixos fluxos de água e com baixas concentrações de H_2O_2 (DE LA CRUZ et al., 2012; CÉDAT et al., 2016).

O H_2O_2 é um dos mais poderosos oxidantes para a geração do radical hidroxila (•OH; •OH/H₂O; E₀ = 1,8 – 2,7 V) via decomposição (MARK et al., 1990; NOGUEIRA & JARDIM, 1998). Uma molécula de H_2O_2 gera dois radicais •OH através da absorção de luz UV, como mostrado abaixo:

$$H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$$
 (2-8)

$$\begin{array}{l} H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+ \\ HO_2^- \rightarrow OH^+O^- \end{array}$$

$$(2-9)$$

$$(2-10)$$

O tratamento com UV/H₂O₂ tem como vantagens a não formação de bromatos, desinfetantes, sem necessidade de tratamento de gases ou disposição de rejeitos e não há limite de transferência de massa. Entretanto, tem como desvantagens a turbidez das amostras que pode interferir na penetração da radiação UV, a menor eficiência de geração estequiométrica de radicais \cdot OH e os interferentes podem absorver a radiação UV (KOMMINENI et al., 2000). Além disso, as limitações do armazenamento e do manuseio devido a segurança fazem com que o oxidante H₂O₂ seja menos favorecido (SHARMA et al., 2015).

A dose de radiação UV, quando aplicada ao POA, é a medida da energia elétrica total da lâmpada aplicada a um volume fixo de água que foi determinada pelo produto da intensidade média de ação com o tempo de exposição (EPA 2003).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando à remoção de micropoluentes em matrizes aquosas por processos com UV/H₂O₂. A Tabela 2-6 apresenta uma relação destes estudos.

Microp.	Matriz	Escala	Condições	Remoção (%)	Referência
BPA	Água de ETA dopada com 20 mgL ⁻¹ BPA	Bancada	Conc. de $H_2O_2 = 85 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 6,5; 120 min	100	Olmez-Hanci et al., 2015
BPA	Água contendo NaCl, NaHCO ₃ , ac. húmico e 50 mgL ⁻¹ de BPA	Bancada	Conc. de $H_2O_2 = 50$; 100; 200; 300; 400; 500 mg.L ⁻¹ ; 40 W	$\begin{array}{l} P/ \left[H_2 O_2 \right] 50 = 30;\\ 100 = 50; 200 = 70;\\ 300 \mbox{ e } 500 = 80; 400\\ = 90 \end{array}$	Sharma et al., 2015
BPA	Água e efluente de PTAR dopada com 0,1 mgL ⁻¹ de BPA	Bancada/escala piloto	Conc. $deH_2O_2 = 1000$ mg.L ⁻¹ ; pH 7,0-8,5; 60 min	100	Richard et al., 2014
E1, E2, EE2	Água potável com 1,3 mgL ⁻¹ de E1 e E2 e 1,5 mgL ⁻¹ de EE2	Bancada	Conc. $deH_2O_2 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$; 55W, 10 kJ.m ⁻²	E1 = E2 = EE2 = 99	Cédat et al., 2016
E1, E2, EE2	Água deionizada com 50 µgL ⁻¹ de E1, E2 e de EE2	Bancada	Conc. de $H_2O_2 = 10 \text{ mg.L}^-$ ¹ ; 10,5 kJ.m ⁻²	E1 = E2 = EE2 = 100	Ma et al., 2015
E1, E2, EE2	Água ultrapura com 50 μgL ⁻¹ de E1, E2 e de EE2	Bancada	Conc. de $H_2O_2 = 15 \text{ mg.L}^{-1}$; 10,5 kJ.m ⁻²	E1 = 99,7; EE2 = 78; E2 = 76	Ma et al., 2015
EE2	Água residuária com 100 µgL ⁻¹ EE2	Bancada	Conc. de $H_2O_2 = 10 \text{ mg.L}^1$; 11 W	100	Frontistis., 2015

Tabela 2-6: Compilação da literatura sobre resultados de remoção do BPA e dos hormônios por UV/H₂O₂ em água e efluentes industriais

Microp.: micropoluente; ETA: Estação de Tratamento de Água; PTAR: Planta de Tratamento de Água Residuária;

Olmez-Hanci et al. (2015) estudaram a degradação do BPA por diferentes mecanismos de oxidação com radiação UV, por UV-C, UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/H₂O₂. Portanto, apresentaram resultados de remoção variando de 52 a 100%, sendo que o menor valor de remoção foi no processo com radiação UV-C e nos que continham oxidante os resultados foram melhores.

Chen et al. (2006) observaram uma diferença entre a remoção da atividade estrogênica e redução do composto de origem, o BPA por UV/H₂O₂. Em virtude disso, os autores levantaram a questão da presença de subprodutos de oxidação que podem apresentar atividade estrogênica.

Chen et al. (2007) comprovaram que o tratamento com UV/H₂O₂ diminuiu a atividade estrogênica de uma mistura de DEs (BPA, nonilfenol, E2 e EE2) com concentrações ambientais relevantes variando de 0,2 a 40 μ g.L⁻¹ em água ultrapura e em água de rio, cujas condições foram radiação UV menor que 10 kJ.m⁻² e concentração de H₂O₂ em 10000 μ g.L⁻¹. Os autores observaram também que a remoção da atividade estrogênica foi mais lenta na água de rio em comparação com a água ultrapura.

Concentrações altas de H_2O_2 podem gerar subprodutos tóxicos quando utilizado em água ultrapura e em efluente tratado para a remoção de BPA. Esse estudo foi realizado por Richard et al. (2014) que trataram 100 µg.L⁻¹ de BPA com 1000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e observaram subprodutos citotóxicos após 60 min de reação em células mamárias, entretanto não apresentou atividade estrogênica. Em contrapartida no efluente tratado não foi observado efeito tóxico.

Sharma et al. (2015) testaram várias condições operacionais e concluíram que com uma lâmpada de 40 W, a 254 nm e intensidade de UV de $1,26 \times 10^{-6} \text{ J.s}^{-1}$, a razão molar BPA/H₂O₂ que gerou os melhores resultados foi de 53,4 mols de BPA para cada mol de peróxido, promovendo 85% de degradação. Além disso, o processo só se mostrou efetivo em pH ácido.

Vale ressaltar que o excesso de H_2O_2 no meio reacional é prejudicial, pois ocorre competição entre o BPA e o H_2O_2 nas reações com o radical hidroxila. As seguintes equações (2-11, 2-12, 2-13, 2-14, 2-15 e 2-16), demonstram o mecanismo de competição que ocorre em um meio reacional com excesso de H_2O_2 (SHARMA et al., 2015).

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + \bullet OH_2 \leftrightarrow \bullet O_2^- + H^+ \quad k_1 = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(2-11)$$

$$2 \cdot OH \rightarrow H_2O_2$$
 $k_2 = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2-12)

 $2 \cdot OH_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \qquad k_3 = 8,3 \text{ x } 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \qquad (2-13)$

- •OH + •O₂⁻ \rightarrow HO⁻ + O₂ $k_4 = 9,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2-14)

 $BPA + \cdot OH \rightarrow$ subprodutos da oxidação

(2-16)

Cédat et al. (2016) observaram que somente a fotólise não é suficiente para a remoção dos estrogênios (E1, E2 e EE2) e consequentemente a atividade estrogênica em água potável e em efluente tratado. Além disso, observaram que a remoção depende da concentração de H₂O₂, portanto obtiveram o melhor percentual de remoção a partir de 90000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂. Os autores utilizaram os ensaios, *in vitro* YES e o *in vivo* em *V. fischeri*, para avaliar a atividade estrogênica e a toxicidade aguda, respectivamente. Os autores estudaram a degradação de uma mistura de 1300 μ g.L⁻¹ de hormônios com 30000 e 50000 μ gL⁻¹ de H₂O₂ e concluíram que nos dois ensaios não foram identificados nenhuma estrogenicidade e efeito toxicológico pelos produtos e subprodutos formados. Entretanto, os autores reforçaram a necessidade de mais ensaios ecotoxicológicos para confirmar se o processo UV/H₂O₂ é completamente seguro.

Em um estudo com concentrações baixas de 50 μ g.L⁻¹ dos estrogênios E1, E2 e EE2, Ma et al. (2015) mostraram que podem ser degradados simultaneamente por UV/H₂O₂. Portanto, concluíram que o E1 pode ser efetivamente removido por UV e por UV/H₂O₂ em 50 min. Entretanto, levou 120 min para remover E2 e o EE2 eficazmente quanto colocados juntos. A sequencia de degradação dos estrogênios por UV/H₂O₂ ficou E1>EE2>E2. Além disso, no tratamento com UV/H₂O₂, os estrogênios E2 e EE2 podem produzir o mesmo subproduto que se assemelha a estrutura química do E1.

Rosenfeldt et al. (2007) examinaram a relação entre a degradação dos hormônios E2 e EE2 com a remoção da atividade estrogênica por UV e UV/H₂O₂ e utilizaram o ensaio *in vitro* YES para a medição do efeito. Os autores observaram que a degradação e a remoção da atividade estrogênica foi simultânea nos dois compostos em água ultrapura e que durante o processo pode ter ocorrido uma ligeira atividade estrogênica associada aos subprodutos da fototransformação de oxidação ou dos próprios E2 e EE2, sendo que mesmo assim são significativamente menos estrogênicos do que os compostos parentais.

2.3.PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O processo de separação por membranas (PSM) baseia-se no princípio de que os componentes de uma mistura líquida ou gasosa, de acordo com suas características moleculares, passam seletivamente através de uma membrana, orgânica ou inorgânica, determinadas condições operacionais (HARBERT et al., 2006)

Os processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) podem ser compreendidos como um aperfeiçoamento dos processos de filtração clássicos que utilizam meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, com poros

cada vez menores (Figura 2-4). Assim para obter fluxos de permeados economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de operação, quando se vai da MF para a OI (HARBERT et al., 2006).



Figura 2-4: Principais características das técnicas de separação com membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz (Fonte: adaptado de HARBERT et al., 2006).

Estes processos estão ganhando cada vez mais espaço entre os tratamentos terciários, especialmente para Estações de Tratamento de Águas e Esgotos visando ao reúso com alto grau de pureza. Nesse cenário, membranas principalmente as de NF e de OI vem sendo utilizadas na remoção de sólidos dissolvidos, carbono orgânico e íons inorgânicos (BELLONA et al., 2004). A Tabela 2-7 apresenta uma relação dos PSM utilizados em diferentes matrizes ambientais aquosas.

Microp.	Matriz	Escala	Condições	Remoção (%)	Referência
Azitromicina, Eritromicina, Ofloxacina, Sulfametoxazol, Trimetropina, etc	Efluente de ETE após LA	Planta piloto	OI, ULP-4040 (poliamida), Espiral, rec. 65%, fluxo de permeado 34 L.m ⁻ ² .h ⁻¹ e MF, HF-66-43-PM500, Fibra oca, fluxo de permeado 323 L.m ⁻² .h ⁻¹	70-100	Rodriguez-Mozaz et al., 2015
Atenolol, Cafeína, Carbamazepina, Diclofenaco, Genfibrozil, etc	Efluente de ETE após tratamento secundário	Bancada	NF, NTR 729 HF (polivinilálcool/poliamida), Folha- plana, fluxo permeado 48,5 L.m ⁻² .h ⁻¹ , 400 kPa	99	Shanmuganathan et al., 2015
Atenolol, Carbamazepina, Cafeína, Diclofenaco, Dilantina, etc	Efluente de ETE	Planta piloto	OI, RE8040-FL (poliamida), rec. 72,6%, fluxo 82 m ³ .d ⁻¹ e UF, P75R (PVDF), fluxo 227 m ³ .d ⁻¹	19-99	Chon et al., 2013
EDTA, Nonilfenol, E1, E2, EE2, Tributiltina, Naftaleno, Ibuprofeno, etc	Efluente de ETE após tratamento secundário / efluente de BRM	Industrial / Piloto	OI, rec. 73%, vazão permeado 1200 m ³ .d ⁻¹ e MF, rec. 86%, vazão permeado 1640 m ³ .d ⁻¹ , vazão alim. 1910 m ³ .d ⁻¹ //OI (HR-4040 e LE-4040) e NF (NF270-4040), rec. 12-15%, vazão permeado 9.5-11m ³ .d ⁻¹ , 5-11,8 bar e BRM, Fibra oca	15-99	Garcia et al., 2013

Tabela 2-7: Compilação de estudos na literatura com a aplicação dos PSM utilizados em diferentes matrizes ambientais aquosas

ETE: Estação de Tratamento de esgoto; LA: Lodo ativado; BRM: Biorreator com membranas

Muito fatores devem ser considerados nos PSM como as características físico-químicas dos componentes a serem removidos, mecanismo de transporte e efeito de matriz (CHON et al., 2012; HARBERT et al., 2006). A seletividade da membrana pode estar relacionada aos seguintes mecanismos: exclusão por tamanho, repulsão eletrostática, adsorção, difusão, interação soluto-soluto e *fouling*.

Para a aplicação do PSM é necessário que haja, também, um estudo sobre as propriedades da membrana que será utilizada no sistema. Nesse sentido, as membranas podem ser divididas pela conformidade apresentada em diversos módulos: folha plana, tubular, espiral e fibra oca (NOBLE & STERN, 1999; BAKER, 2004). A membrana do tipo fibra oca ou espiral é muito utilizada em escala industrial, por ser específica para altas vazões, ocupar menos espaço e apresentar menor propensão a incrustações e *fouling* (NOBLE & STERN, 1999; CARTAGENA et al., 2013; GARCIA et al., 2013; RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2015). Diferentemente, as do tipo folha-plana, normalmente são empregadas em escala de bancada por apresentarem maior facilidade de adaptação do equipamento (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2009; LINARES et al., 2011; LIU et al., 2014; SHANMUGANATHAN et al., 2015). Diferentes tipos de materiais são utilizados na produção de membranas, contudo as membranas poliméricas são as mais utilizadas para remoção de micropoluentes em águas e efluentes, pois estas possuem menores custos, são bastante versáteis quanto à conformação e possuem alto desempenho de separação (HABERT et al., 2006).

A remoção de micropoluentes por processos com membranas tem sido objeto de investigação, especialmente as de OI e NF que conseguem reter partículas de 10 e 100 Da, respectivamente (HARBERT et al., 2006). A remoção ocorre por que a maioria dos micropoluentes possuem tamanhos de molécula variando de 200 a 400 Da (SUI et al., 2010). Quando se compara a eficiência de remoção de membranas de OI e NF, percebe-se que as primeiras conseguem reter um maior número de micropoluentes, pois não tem poros (HARBERT et al., 2006). Entretanto, as membranas de NF possuem outras especificidades que viabilizam seu uso, como a eficiência de retenção bem próxima as de OI, a possibilidade de se trabalhar com maiores vazões e/ou menores pressões, menor incidência do fenômeno fouling (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2010; CARTAGENA et al., 2013; SHANMUGANATHAN et al., 2015).

Os micropoluentes podem ser separados em alguns grupos conforme seus valores de pKa e Log Kow: compostos neutros hidrofílicos, neutros hidrofóbicos, iônicos hidrofílicos e iônicos hidrofóbicos (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2009). Neste sentido, para uma membrana hidrofílica e de carga negativa, o fenômeno *fouling* ajuda a reter mais facilmente espécies neutras hidrofóbicas (pois a torta formada na superfície da membrana serve como uma barreira adicional) e iônicas hidrofílicas (por causa da repulsão eletrostática) adsorvem mais facilmente compostos neutros hidrofílicos (LINARES et al., 2011).

A seguir uma breve descrição sobre o processo de separação utilizado nesse estudo, o de osmose inversa.

2.3.1.Osmose Inversa

A osmose inversa (OI) é um processo de separação por membrana e utilizado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, como sais inorgânicos ou pequenas moléculas de glicose. Por serem membranas mais fechadas, tem maior resistência a permeação, com isso necessitam de pressões de operação mais elevadas. Esse procedimento recebe este nome porque o fluxo do permeado é no sentido inverso do fluxo osmótico (Figura 2-5) (HARBERT et al., 2006).



Figura 2-5: Mecanismo de separação por membrana de OI (Fonte: Autor).

As membranas de OI não são porosas e o fluxo de permeado é de natureza difusiva, são resistentes à ampla faixa de pH, altas temperaturas e à presença de produtos cáusticos. São aplicadas na dessalinisação de águas salobras e do mar, no tratamento de água, na produção de água ultrapura, no tratamento de águas duras, na indústria alimentícia, entre outras aplicações. A OI também pode ser usada em combinação com outros processos de separação, como a ultrafiltração, a destilação e a pervaporação, assim se tornam mais eficientes do que quando usadas isoladamente (HARBERT et al., 2006).

O fluxo de água através de uma membrana de OI depende da capacidade da água de formar ligações de hidrogênio com o polímero e os solutos de formar ligações de hidrogênio mais fortes com a membrana, portanto deslocam parcialmente as moléculas de água e reduzem o fluxo (BELLONA et al., 2004). Contudo, devido a essas interações do soluto com a membrana, a rejeição diminui (OZAKI et al., 2002). Portanto, acredita-se que as membranas de

OI rejeitam os solutos dissolvidos por dois mecanismos: restrição da difusão do soluto através da membrana e interferência química e eletrostática no transporte dos solutos pela membrana (OZAKI et al., 2002; BELLONA et al., 2004). Os mecanismos de rejeição geralmente são influenciados pelo momento dipolo-dipolo, hidrofobicidade e o tamanho da molécula do composto (TAHERAN et al., 2016).

Um dos fenômenos que ocorre nos processos de filtração com membranas de OI é a polarização da concentração que é o aumento da concentração das espécies retidas próximo a superfície da membrana quando se processa soluções com solutos de baixa massa molecular ou macromoléculas, podendo ocorrer tanto em filtração frontal quanto tangencial. Além disso, está diretamente relacionada com as condições de escoamento e concentração da corrente de alimentação. Portanto, com o aumento do fluxo do permeado, devido ao aumento da pressão, as espécies retidas tendem a se posicionar próximo a superfície da membrana, o que resulta na queda do fluxo do permeado (BELLONA et al., 2004; HARBERT et al., 2006). Outro fenômeno que pode ocorrer e resulta na queda contínua do fluxo do permeado com o tempo é o fouling e normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto (HARBERT et al., 2006; LI et al., 2008). O fouling pode ocorrer devido à adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana, entupimento dos poros por moléculas ou partículas em suspensão e/ou o depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana (HARBERT et al., 2006). Na rejeição de compostos hidrofóbicos, a camada de fouling pode interferir na sua adsorção pela membrana e reduzir a difusão por sorção através da membrana (TAHERAN et al., 2016). Esse fenômeno é abordado em diversos estudos que avaliam a eficiência de rejeição de compostos orgânicos por membranas de OI (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2009; LINARES et al., 2011; SADMANI et al., 2014; TAHERAN et al., 2016), o que se faz necessário um considerável esforço de pesquisa principalmente no entendimento desse mecanismo. Estes fenômenos estão inter-relacionados e causam o aumento da resistência à transferência de massa na membrana e, consequentemente o declínio do fluxo do permeado. Em princípio, a polarização de concentração é um fenômeno reversível, mas ela contribui de forma significativa para o estabelecimento do *fouling*, e, considerando a variedade de tipos de solutos, os fenômenos associados costumam ser muito complexos (HARBERT et al., 2006; BRANDÃO et al., 2019).

Um dos meios de estudar a modelagem dos mecanismos de bloqueio de poros é através dos parâmetros estimados pelos modelos de Hermia que analisam o comportamento do fluxo com o tempo. O modelo de Hermia consiste em quatro tipos básico de *fouling*: bloqueio completo, intermediário e padrão dos poros e a formação de torta. Os dois primeiros acontecem

quando as gotas da emulsão são maiores que o tamanho dos poros e vão se acumulando umas nas outras formando uma monocamada ou selando a alguns poros, respectivamente. No bloqueio padrão, ocorre a adsorção do soluto nos poros, ou seja, as gotas da emulsão têm um tamanho muito menor que o poro da membrana, diminuindo seu diâmetro. A formação da torta ocorre pela deposição de gotas da emulsão na superfície da membrana, formando uma camada que dificulta ainda mais a filtração (HERMIA 1982; BRANDÃO et al., 2019) (Figura 2-6). O modelo de Hermia foi aplicado no estudo desenvolvido por Ochando-Pulido & Martínez-Ferez (2017) que avaliaram os mecanismos de *fouling* em uma membrana de OI na purificação de águas residuárias de moinhos de azeitonas.



Figura 2-6: Tipos de mecanismos de *fouling* na membrana em sistema *dead-end* com os compostos BPA e EE2 (Fonte: Autor).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando à remoção de micropoluentes em matrizes aquosas por processos com membranas de OI. A Tabela 2-8 apresenta uma relação destes estudos.

Tabela 2-8: Compilação de estudos na literatura com sobre a remoção do BPA e dos hormônios por membranas de OI em água e efluentes industriais

Microp.	Matriz	Escala	Condições	Remoção (%)	Referência
EE2 e BPA	Água natural após coagulação, resina e UF; Água sintética similar a natural, com 2 a 200µgL ⁻¹ dos micropoluentes	Bancada	OI, BW30-400 (poliamida), 15,5 bar, fluxo de permeado 38,8-50,4 L.m ⁻² .h ⁻¹ ; UF, PVDF, fluxo 80 L.m ⁻² .h ⁻¹	Água natural: EE2 = 99,9, BPA = 95; Água sintética: EE2 = 98, BPA = 98	Huang et al., 2011
EE2 e BPA	Efluente de ETE após tratamento secundário com 10µgL ¹ dos micropoluentes	Bancada	OI, BW30 (poliamida), Folha-plana, 15 bar, fluxo 7 L.m ⁻² .h ⁻¹ , rec. 2%.	EE2 e BPA = 100	Linares et al., 2011
BPA	Efluentes de BRM/OI e de LA-UF/OI; 3,7 a 53,5 µgL ⁻¹	Planta piloto	OI, TW30-2540 e BW30-400, rec. 80- 90%, fluxo 22-45 L.m ⁻² .h ⁻¹ , 8,7-12 bar	BRM/OI: 100; LA-UF/OI: 95	Sahar et al., 2011
BPA	Água ultrapura com 50 mgL ⁻¹ de BPA	Bancada	OI, XLE BWRO, BW30, CE BWRO (celulose), AD SWRO; 10 bar	XLE BWRO, BW 30, AD SWRO: ≥98; CE BWRO: 10-40	Yuksel et al., 2013

Microp.: micropoluente; ETE: Estação de Tratamento de Esgoto; Rec.: recuperação que é a quantidade (%) obtida de permeado.

Yüksel et al. (2013) avaliaram a remoção de 50 mg.L⁻¹ de BPA em água ultrapura por diversos tipos de membrana, através de parâmetros como coeficientes de permeabilidade da água, rejeição de BPA e fluxo do permeado. As membranas de OI feitas de poliamida apresentaram melhores resultados do que as de celulose, obtendo rejeição quase completa (maior que 98%) do BPA. Os autores concluíram que membranas de acetato de celulose não apresentaram uma boa rejeição do BPA.

Sahar et al. (2011) compararam a remoção de 11 micropoluentes por OI associado a dois tipos de sistemas: BRM e LAC/UF (sistema híbrido de lodos ativados convencionais e ultrafiltração). Os autores chegaram à conclusão de que, mesmo havendo alta eficiência de remoção (> 93%), ainda foram encontrados vestígios, dos compostos analisados, na corrente do permeado (28-223ng.L⁻¹) em decorrência da adsorção na membrana. Essas concentrações a níveis de traços sugeriram que o emprego de OI não é efetivo e que deve ser utilizado outros tratamentos, como adsorção em carvão ativado e processos oxidativos avançados.

Um fenômeno que acontece muito em membranas de OI é o *fouling* que pode ocorrer por via química ou biológica, assim como por precipitação de sais. O *fouling* químico é causado pela adsorção de materiais orgânicos (geralmente ácidos húmicos) na superfície da membrana, a qual pode ser sintetizada por material polimérico (poliamida, por exemplo) hidrofóbico e com propriedades iônicas. Essa adsorção química, ocasionada pela presença de orgânicos, modifica a estrutura interna das membranas, na qual os espaços intermoleculares são preenchidos por componentes hidrofóbicos diminuindo o efeito difusivo da água e facilitando a passagem de compostos com elevados Log Kow (LI et al., 2008).

Linares et al. (2011) concluíram que compostos neutros hidrofóbicos tiveram mais rejeições em membrana com *fouling* devido à maior hidrofilicidade fornecida por uma camada de incrustação e o aumento da capacidade de adsorção dos compostos hidrofílicos reduzem a passagem dos compostos hidrofóbicos.

2.4.MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS MICROPOLUENTES BISFENOL-A E 17A-ETINILESTRADIOL

2.4.1.Extração em fase sólida (EFS)

A extração é uma das etapas mais importantes quando se realiza a detecção de micropoluentes, como o BPA e o EE2, uma vez que suas concentrações nas matrizes ambientais ou biológicas complexas são baixas, podendo chegar a ng.L⁻¹ (SILVA & COLLINS, 2011).

A EFS utiliza uma fase sólida como um sorvente para separar analitos específicos dos demais através da adsorção. Os analitos ficam retidos nessa fase sólida e após uma lavagem para remover componentes indesejáveis, eles são dessorvidos por meio de um solvente orgânico específico, tal processo é chamado de eluição (CHANG et al., 2009). Outras técnicas para concentrar analitos estão disponíveis, sendo as que estão mais em destaque, a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) e a micro extração em fase sólida (SPME, *solid phase micro-extraction*) (CALDAS et al., 2011; SILVA & COLLINS, 2011).

Um dos parâmetros mais importantes na aplicação de EFS é a escolha do sorvente sólido (fase do cartucho) adequado para os analitos de interesse, bem como a escolha do solvente de lavagem e eluição e dependendo do tipo de cartucho a recuperação de um mesmo analito pode variar de 10 a 90% (CHANG et al., 2009). Um ponto também muito importante é o pH da amostra, pois o interesse é pela forma não dissociada dos analitos, portanto o pH da amostra deve estar abaixo do pKa dos analitos. Sendo assim, resultará em uma maior eficiência da extração, permanecendo os analitos como moléculas neutras (GONÇALVES, 2012).

2.4.2.Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida é uma técnica de separação onde a fase móvel é um líquido, podendo ser realizada em uma coluna ou sobre uma placa de camada fina ou delgada (IUPAC GOLDBOOK, 1993). A separação se dá por meio de um mecanismo de interação seletiva entre as moléculas do soluto (amostra) e duas fases, uma estacionária e a outra, móvel (CHUST, 1990). Portanto, muito utilizada na detecção e quantificação de compostos químicos em diversas matrizes, como o BPA e o EE2 (YI et al., 2010).

Os analitos presentes na amostra se dispõem de distintos graus de afinidade com as fases móvel e estacionária, devido às suas distintas estruturas moleculares e grupos funcionais, com isso as suas velocidades de migração serão igualmente distintas, possibilitando assim a separação cromatográfica (CHUST, 1990). As separações em CLAE podem ocorrer por adsorção, partição ou ambos. O suporte mais comumente utilizado é a sílica (DEGANI et al., 1998).

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é realizada utilizando partículas muito pequenas com uma pressão de entrada relativamente elevada e com um alto desempenho, (IUPAC GOLDBOOK, 1993).

O aparato cromatográfico é constituído também por detectores e atualmente existem vários tipos, como UV-VIS, índice de refração, fluorescência, condutividade, eletroquímico,

arraste de díodos, massas entre outros. Um bom detector deve ter sensibilidade adequada, boa estabilidade e reprodutibilidade, resposta linear em várias ordens de grandeza de concentração dos compostos analisados, temperatura de operação podendo ir desde a temperatura ambiente até pelo menos 400°C, pequeno tempo de resposta, independente da vazão da fase móvel, fácil de usar e confiável, similaridade de resposta a todos os compostos (fator de resposta elevado e constante ao longo de uma faixa elevada de concentrações), ou então respostas seletivas e previsíveis ao longo das diversas classes de compostos analisados, detecção não destrutiva da amostra e baixo custo (COLLINS, 1990).

As metodologias analíticas de detecção e quantificação de micropoluentes em diferentes matrizes devem ser validadas para cada tipo de cromatógrafo, o qual possui ampla variedade de colunas que podem ser empregadas, bem como solventes, temperatura e vazão de operação. Portanto, para quantificação de cada componente ou grupo de componentes, é preciso seguir uma legislação para validação adequada. Alguns órgãos como a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o INMETRO (Instituto de Metrologia) disponibilizam regras a serem seguidas para validação de métodos analíticos para CG e CLAE. Os testes podem variar para cada instituto, mas essencialmente, eles englobam os seguintes itens (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010)

Seletividade: capacidade do método de medir exatamente o composto em presença de interferentes, como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz, os quais podem aumentar ou reduzir o sinal;

Precisão: avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra;

Recuperação ou Tendência: analisada quantitativamente pela exatidão, que é a porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra;

Robustez: medida da capacidade em resistir a pequenas variações dos parâmetros analíticos;

Linearidade: capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito;

Limite de Detecção (LD): menor nível detectável do analito, e

Limite de Quantificação (LQ): menor nível quantificável com precisão, robustez e exatidão aceitáveis.

2.5.MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Diversos ensaios são utilizados para determinar a atividade estrogênica em amostras ambientais, tanto ensaio *in vivo* quanto *in vitro*. Porém os ensaios *in vitro* são mais utilizados, pois dão uma resposta a curto prazo, são mais baratos e com o resultado pode-se verificar em um estudo mais detalhado o potencial estrogênico de tais substâncias ou amostras (ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996). Temos como exemplo de ensaio *in vivo*, os testes com biomarcadores, que são baseados em reações enzimáticas realizadas através da indução da síntese de vitelogenina (VTG) que é uma proteína do sistema reprodutivo de vertebrados ovíparos fêmeas (BILA & DEZOTTI, 2007).

Os ensaios *in vitro* mais utilizados são o ensaio E-Screen, baseado na proliferação de células mamárias cancerígenas humanas (MCF-7) (SONI, et al 2005), o ensaio *in vitro* YES e algumas de suas variações, baseados na resposta do gene receptor de estrogênio humano (REh) inserido no genoma de uma cepa de levedura modificada para responder ao estrogênio (ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996). Uma das variações do ensaio YES é o BLYES (Bioluminescence estrogen assay) que se trata de um gene bioreporter bioluminescente inserido na levedura *Saccharomyces cerevisiae*, sendo utilizado para avaliar a atividade estrogênica em amostras de água (SANSEVERINO et al., 2005; JARDIM et al., 2012).

2.5.1. Yeast Estrogen Screen (YES)

O ensaio *in vitro* YES surgiu a partir da modificação genética de uma cepa de levedura *Saccharomyces cerevisiae* que contém um receptor de estrogênio humano (REh) no seu genoma, ou seja, uma sequencia de DNA dos REh foram incorporados nos cromossomos da levedura, que possuem plasmídios, os quais carregam o gene repórter *lac-Z* e quando esse gene repórter entra em contato com alguma substância estrogênica, ele libera uma enzima chamada β -galactosidase, a qual é usada para medir a atividade estrogênica. Então quando a β -galactosidase é sintetizada no meio de análise há a degradação do substrato vermelho de clorofenol β -d-galactopiranosida (CPRG), inicialmente amarelo passando a ficar rosa na presença de alguma substância estrogênica e a mudança de cor é normalmente visualizada a 254 nm (ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996; CÈDAT et al., 2016).

A Figura 2-7 apresenta o percurso do estrogênio desde a sua entrada na célula da levedura até a indução da β-galactosidase e posterior mudança de cor do meio. O mecanismo que ocorre

entre o estrogênio e o receptor é o "chave-fechadura", específico para expressar o gene repórter *lac-Z*.



Figura 2-7: Ilustração da expressão da indução estrogênica por células de levedura *Saccharomyces cerevisiae* (1) e (2) expressão do REh no plasmídeo, (3) ativação do receptor (4) expressão de *lac-Z* (5) produção da β -Galactosidase (6) mudança de coloração de amarelo para vermelho (adaptado de: ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996).

O ensaio *in vitro* YES é prático e altamente sensível, por detectar concentrações baixas de 17β -estradiol na ordem de 0,02 ng.L⁻¹ (ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996). Permite a identificação de substâncias químicas que são capazes de bloquear, mimetizar, estimular ou inibir a atividade de um estrogênio produzido naturalmente pelos seres vivos. Este ensaio é realizado em microplacas de 96 poços, o que permite a análise de múltiplas amostras em uma larga faixa de concentrações e o resultado pode ser obtido após três dias. Os resultados podem ser visualizados a olho nu com uma mudança de coloração do meio. Segundo os resultados obtidos por Routledge e Sumpter (1996) o ensaio YES mostrou-se ser altamente específico, reprodutivo e rápido, permitindo seu uso como uma análise rotineira para avaliar a atividade estrogênica de substâncias químicas e amostras ambientais.

Os resultados do ensaio YES são adquiridos através de uma comparação entre a curva (absorbância x concentração) obtida das amostras com a curva do padrão, 17β-estradiol. O

comportamento das amostras é baseado nas suas diluições e tem-se por objetivo comparar a diluição que representa a resposta real obtida em relação ao padrão, em equivalente de estradiol (EQE). Essa determinação é feita com base nos valores de CE50, que é o valor que elucida 50% da resposta da curva dose-resposta do 17β-estradiol (BILA, 2005; CÈDAT et al., 2016).

As microplacas de 96 poços permitem serem realizados os ensaios com duas amostras em duplicata, seguida das fileiras dos brancos, como mostra a Figura 2-8.



Figura 2-8: Microplaca de 96 poços. Linhas (A) e (C) referem à amostra ambiental; (E) e (G) ao padrão E2 como controle positivo e (B), (D), (F) e (H) como controle negativo. (adaptado de: SILVA, 2016)

Estudos utilizaram o ensaio *in vitro* YES para verificar se a atividade estrogênica de amostras foi removida ou aumentada após um processo de tratamento, visto que os produtos de degradação de algumas substâncias podem ser mais estrogênicos do que a original, em virtude disso Olmez-Hanci et al. (2015) observaram que os subprodutos resultantes do tratamento do BPA por UV-C apresentaram alta atividade estrogênica quando comparado ao composto inicial e as amostras tratadas com UV-C/H₂O₂ a atividade estrogênica foi completamente removida. Rosenfeldt et al. (2007) analisaram a remoção da atividade estrogênica de uma mistura de 1,5 mg.L⁻¹ de E2 e EE2 em água ultrapura por UV/H₂O₂ e concluíram que a melhor condição foi com 5 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 350 mJ.cm⁻² obtendo uma remoção de 90% da atividade estrogênica, resultando em concentrações ambientalmente relevantes (3 μ g.L⁻¹).

Capítulo 3. Tratamento do Bisfenol-a (BPA) em água usando UV/H₂O₂ e membrana de osmose inversa (OI): avaliação da atividade estrogênica e adsorção pela membrane

Com toda a problemática envolvendo os micropoluentes e a ineficiência dos tratamentos convencionais resolveu-se estudar a remoção do BPA em concentrações ambientalmente relevantes por UV/H_2O_2 e OI. A maioria dos trabalhos operam sistemas de UV/H_2O_2 com altas doses de UV e altas concentrações de H_2O_2 para que degradem altas concentrações de BPA, sendo que em matrizes aquosas não são encontradas concentrações tão altas. Portanto, o POA foi operado em condições amenas e o BPA foi tratado em concentrações baixas. Além disso, avaliou-se a ativadade estrogênica. Como todo processo tem suas desvantagens, verificou-se a adsorção do composto pela membrana, em virtude das baixas rejeições obtidas e o mecanismo de rejeição.

Esse Capítulo foi publicado na revista "Water Science and Technology", em dezembro de 2019 e está disponível no Anexo 2

Carolina G. Moreira, Mariana H. Moreira, Vanessa M. O. C. Silva, Henrique G. Santos, Daniele M. Bila and Fabiana V. Fonseca. Treatment of Bisphenol A (BPA) in water using UV/H₂O₂ and reverse osmosis (RO) membranes: assessment of estrogenic activity and membrane adsorption. Journal Water Science and Technology 80, 2169-2178, 2019. https://doi.org/10.2166/wst.2020.024

3.1.INTRODUÇÃO

O bisfenol-A (2,2-bis(4-hidroxifenil) propano; abreviado como BPA), é um potencial composto desregulador endócrino (CDE) e um plastificante utilizado com intermediário na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi e como estabilizante ou antioxidante na fabricação de cloreto de polivinila (CPV) (STAPLES et al. 1998). Em 2003, a produção anual de BPA excedeu 2,7 milhões de toneladas, e sua produção continua aumentando (MICHALOWICZ, 2014) e, devido à degradação incompleta nas estações de tratamento de águas residuárias (ETAR), o BPA está presente nas águas naturais e potável, com concentrações entre 4 e 92 μ g.L⁻¹ (MICHALOWICZ, 2014) e entre 3,5 e 59,8 ng.L⁻¹ (SANTHI et al. 2012), respectivamente. Altas concentrações também são reportadas, como 17,2 mg.L⁻¹ em lixiviados de aterros sanitários e na faixa de 0,23-149,2 μ g.L⁻¹ em efluentes industriais (SHARMA et al. 2015).

Estudos *in vitro* demonstraram que o BPA mostrou uma atividade estrogênica fraca quando comparado ao 17β-Estradiol (E2) ou Estriol (E3), sendo cerca de 1000 – 15000 vezes menos potente (GOLOUBKOVA & SPRITZER, 2000). Alguns estudos mostraram que o BPA pode afetar a saúde dos animais e dos seres humanos, causando distúrbios no funcionamento dos hormônios sexuais, insulina, leptina, adiponectina ou tiroxina (CÉDAT et al. 2016). Além disso, conforme relatado por Kolle et al. (2010), o BPA possui atividade anti-androgênica, ou seja, bloqueia os receptores de androgênio, causando outro tipo de desregulação endócrina. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (APA) e o Comitê Científico da Comissão Européia sobre Alimentos (CE-SCF) recomendaram uma IDA (ingestão diária aceitada) de 0,05 mg.Kg⁻¹ de peso corporal por dia para o BPA, uma vez que é usado em plásticos para contato com alimentos (WWF, 2000; COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2002).

Os métodos de tratamento convencionais não removem e não degradam o BPA (CHEN et al. 2018), portanto, é necessário a aplicação de tratamentos avançados, como nanofiltração, osmose inversa, processos oxidativos avançados, ozônio, carvão ativado, biorreator de membrana (MBR), entre outros, sendo que podem ser utilizados sozinho ou em combinações (JOSS et al. 2008; ZANETTE et al. 2018).

Os processos oxidativos avançados (POA) mostram um alto potencial de remoção de CDEs em água e águas residuais, portanto têm recebido grande atenção como métodos complementares aos tratamentos convencionais da água (OLMEZ-HANCI et al. 2015). Alguns POAs foram estudados com o objetivo de degradar BPA e apresentaram eficiências de 78% com O_3/H_2O_2 e 52% a 85% com UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/H₂O₂ (SILVA et al. 2017).

Olmez-Hanci et al. (2015) mostraram que uma solução de BPA de 20000 μ g.L⁻¹ obteve 50% de degradação apenas por fotólise UV-C, enquanto que tratamentos com UV-C/H₂O₂ e UV-C/S₂O₈²⁻ (dose de oxidante = 85000 μ g.L⁻¹; dose aplicada de UV-C = 21 WhL⁻¹) em água pura resultou em uma degradação rápida e completa do BPA.

Outros métodos de tratamento que podem ser aplicados para remover o BPA da água são os processos de separação por membrana (PSM), que são tratamentos avançados cada vez mais utilizados em estações de tratamento de água e esgoto, visando sua reutilização com alto nível de pureza da água (LIU et al. 2014). Nesse caso, membranas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) são empregadas na remoção de sólidos dissolvidos, carbono orgânico e íons inorgânicos (BELLONA et al. 2004), mais podem ser empregadas na remoção de micropoluentes, como os CDEs, pois são capazes de reter partículas de 10 a 100 Da (HARBERT et al. 2006). A maioria dos micropoluentes possuem tamanhos de partículas que variam de 200 a 400 Da, portanto a remoção pode ser alcançada (SUI et al. 2010).

O BPA é classificado como um composto hidrofóbico neutro e ácido (MICHALOWICZ, 2014). Essas características podem afetar sua interação com a superfície da membrana, levando a fenômenos de atração ou repulsão eletrostática (SADMANI et al. 2014). Alguns mecanismos contribuem para a remoção do composto (por exemplo, exclusão de tamanho, repulsão de carga) juntamente com a adsorção na membrana. A adsorção pode afetar negativamente a retenção porque alguns compostos podem se dissolver nas camadas ativas da membrana, difundindo-se através do polímero e finalmente dessorvendo no permeado da membrana (COMERTON et al. 2007).

Yüksel et al. (2013) avaliaram a remoção do BPA em água ultrapura por vários tipos de membranas, analisando parâmetros como coeficientes de permeabilidade à água, rejeição do BPA e fluxo de permeado. Os resultados mostraram que as membranas de OI de poliamida atingiram rejeições quase completas de BPA (acima de 98%), portanto, em condições favoráveis, os resultados podem ser satisfatórios.

Este estudo teve como objetivo avaliar dois processos de tratamento aplicados para remoção de BPA em água com concentrações comumente encontradas em matrizes aquosas. No processo UV/H₂O₂, diferentes doses de UV, concentração de H₂O₂ e concentração inicial de BPA foram investigadas. O processo de OI foi operado em quatro pressões diferentes (5, 10, 15 e 20 bar) com recuperação de 60%. Além disso, as alterações na atividade estrogênica pelos processos de tratamento foram investigadas utilizando o teste de levedura-estrogênio recombinante *in vitro* (YES) e a adsorção do BPA pela membrana de osmose inversa foi examinada.

3.2.MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Reagentes

Os produtos químicos foram adquiridos na Sigma-Aldrich (Bisfenol-A, BPA ($C_{15}H_{16}O_2$), 228 g.mol⁻¹, N° CAS: 80-05-7, pureza: 99,9%; 17 β -estradiol (E2), pureza da solução: 98% (preparado a 100 mg.L⁻¹ em etanol e armazenado a 4 °C; todos os constituintes do meio)), Merck (clorofenolred- β D-galactopiranósido (CPRG); classe HCl PA), Tedia Brazil (acetonitrila, etanol, acetona , metanol e acetato de etila com grau de HPLC), Sumatex Brasil (peróxido de hidrogênio, H₂O₂) e água ultrapura fornecida pelo aparelho Milli-Q, Millipore®. Foi preparada uma solução estoque de BPA de 1000 µg.L⁻¹, dissolvendo a quantidade necessária de BPA em água ultrapura. A solução-mãe de H₂O₂ contendo 50000 µg.L⁻¹ foi obtida por diluição em água ultrapura.

3.2.2. Processo Oxidativo Avançado

Os experimentos de UV/H₂O₂ foram conduzidos em escala de bancada em um sistema fechado, tipo uma câmara escura contendo uma lâmpada de UV de baixa pressão (20 W) com 6,8 W.m⁻² de intensidade (medida pelo radiômetro Delta ohm HD 2012.2), a 254 nm (Figura 3-1). A dose de UV (kJ.m⁻²) foi determinada pelo produto da intensidade média de ação com o tempo de exposição (EPA 2003).

A fim de promover agitação mecânica da solução de 500 mL de água ultrapura com o composto e o H_2O_2 em placa de petri, utilizou-se agitador magnético (labdiscwhite,IKA®) e barra magnética (Figura 3-1). O volume total a ser tratado para todas as condições experimentais investigadas foi 500 mL, destinados à CLAE e ao ensaio YES após o tratamento. As condições investigadas utilizaram concentrações muito baixas de H_2O_2 , portanto não foi necessário a paralização da reação, visto que as concentrações utilizadas inicialmente não foram detectadas por espectofotometria.

Os experimentos foram realizados partindo de soluções estoque na concentração de 1000 μ g.L⁻¹ do composto diluído em acetonitrila e para o H₂O₂ a concentração da solução estoque utilizada foi de 50000 μ g.L⁻¹ em água ultrapura. A escolha dos valores das concentrações iniciais dos compostos, das doses de UV e das concentrações de H₂O₂ utilizadas foram obtidas em estudos anteriores observados durante a revisão bibliográfica.

Com base na faixa de concentração em que o BPA é comumente encontrado no ambiente (HE et al., 2019), as concentrações de 0,7 a 10 μ g.L⁻¹ foram selecionadas para as soluções utilizadas como amostras neste tratamento.



Figura 3-1: Sistema de tratamento com UV/ H_2O_2 . (a) lâmpada de UV; (b) placa de agitação magnética (c) placa de Petri com capacidade para 500 mL; (d) "peixinho"; (e) caixa de madeira 50x30x30 cm. Fonte: Autor

Os parâmetros e seus respectivos níveis são mostrados na Tabela 3-1

Nome de parâmetro	Código	Menor (-1)	Médio (0)	Maior (+1)
Concentração inicial de BPA (µg.L ⁻¹)	А	1	5,5	10
Dose de UV (kJ.m ⁻²)	В	24,48	36,72	48,96
Concentração de peróxido de hidrogenio (µg.L ⁻¹)	С	10	55	100

Tabela 3-1: Fatores atuais e seus níveis

Os resultados foram analisados utilizando um delineamento experimental fatorial, que gera uma equação (modelo) composta por coeficientes multiplicados por um fator associado. Um modelo de projeto fatorial geral (MDF) pode ser representado pela Equação (3-1), onde as letras A, B, C, etc. representam os fatores no modelo e a_n representam os coeficientes associados ao nth fator. Combinações de fatores (como AB) representam interações entre os fatores individuais nesse termo.

$$Y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + \dots + a_{12}AB + a_{13}AC + \dots$$
(3-1)

Este projeto experimental tem como objetivo investigar a influência das variáveis experimentais de interesse e seus efeitos de interação na remoção do BPA em dois níveis (-1 e 1). O ponto central (nível zero) é o valor médio de todos os níveis das variáveis, sendo incluído no projeto experimental para obter uma estimativa dos erros estatísticos, executando réplicas apenas nesse ponto. A avaliação foi realizada simultaneamente usando um projeto fatorial 2³ elaborado por Design-Expert 6.0.6, uma ferramenta de software DoE da Stat-Ease, Inc. A Tabela 3-2 mostra a matriz padrão para três fatores e 8 experimentos mais 3 pontos centrais. Também mostra a ordem de execução e a resposta. Os parâmetros quantitativos foram: concentração inicial de BPA (A), dose de UV (B) e concentração de peróxido de hidrogênio (C).

Std	Run	A: Concentração BPA (µg.L ⁻¹)	B: Dose UV (kJ.m ⁻²)	C: Concentração H2O2 (µg.L ⁻¹)	Resposta: Remoção (%)
1	10	-1	-1	-1	4,50
2	5	1	-1	-1	21,40
3	4	-1	1	-1	16,58
4	11	1	1	-1	17,83
5	6	-1	-1	1	14,10
6	7	1	-1	1	31,00
7	8	-1	1	1	46,53
8	3	1	1	1	47,78
9	2	0	0	0	23,17
10	1	0	0	0	23,17
11	9	0	0	0	23,17

Tabela 3-2: Matriz codificada e resposta prevista

A fotólise com radiação UV foi produzida por uma lâmpada de baixa pressão (20 W) com 6,8 W.m⁻² de intensidade, a 254 nm. A dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² foi aplicada em uma solução contendo 0,7 μg.L⁻¹ de BPA.

Os resultados experimentais foram analisados aplicando a técnica ANOVA no nível de confiança de 95%. As concentrações de BPA foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com um detector de fluorescência.

3.2.3. Processo de Separação por Membranas e caracterização

Um processo de separação de membranas (PSM) em escala de bancada usando membranas de osmose inversa (TW30-4040, poliamida, DowFilmetec) foi empregado na remoção de micropoluentes. Devido ao fato de estar trabalhando com compostos em baixa concentração desenvolveu-se um sistema de separação *dead-end*, no qual todas as peças, que estivessem em contato com o efluente, fossem de aço-inox, isso tudo para minimizar possíveis contaminações. O layout do sistema é mostrado na Figura 3-2. O sistema conta com: (a) cilindro de gás nitrogênio pressurizado, (b) dois manômetros (saída do cilindro de gás e na célula de separação), (c) célula de separação, com volume útil de 2 L, (d) canal de entrada da amostra, (e) canal de saída do concentrado, (f) canal de saída do permeado, (g) válvula de escape de ar, (h) agitador magnético - IKA® CG-MAG MS7 - e (h) balança analítica - Gehaka BK 3000



Figura 3-2: Layout do sistema dead-end de separação por membrane em escala de bancada

O sistema de separação contém em sua parte interna um espaçador de aço-inox acoplado à célula, sem contato direto com a membrana, de forma a possibilitar sua retirada para limpeza, uma barra magnética, para promover turbulência e mistura do concentrado, bem como a diminuição de problemas de incrustações e um suporte para a membrana em meio poroso de aço-inox. Com o auxílio de uma balança analítica foi possível captar os valores de tempo/massa e com isso enviados diretamente para um computador, de forma a tratar os dados recebidos em 0,100 s.g⁻¹. Dessa forma, foi possível construir as curvas fluxo (J) x tempo (t) de todos os processos conduzidos.

Os valores de permeabilidade à água pura (PAP) associados a membrana foram determinados relacionando o fluxo em quatro pressões (5, 10, 15 e 20 bar) e por se tratar de um solvente puro, o fluxo do permeado apresentará uma dependência linear com a pressão.

Portanto, o coeficiente angular dessa reta será a permeabilidade da membrana para o solvente em questão (HABERT et al., 2006). O potencial zeta da membrana fornece uma quantificação da carga elétrica da superfície da membrana e foi medido usando um analisador Zeta Plus (Anton Paar) e o software At. O ângulo de contato da membrana é um índice de hidrofilicidade ou hidrofobicidade da superfície. O ângulo de contato estático das amostras da membrana seca foi medido em triplicata com água ultrapura, usando um goniômetro Data Physics, modelo analisador OCA-15 e o software SCA20 (Tabela 3-3).

Tabela 3-3: Características da membrana TW30+

Material	Fluxo* (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Permeabilidade (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar)	Rejeição (%)	Potencial zeta** (mV)	Ângulo de contato (°)
Polyamide TFC	$121 \pm 7,2$	6,5 (±1,2)	$92,3\pm0,6$	-34	56,1
Dow Film Techn	nembranes				

*Medido em 20 bar

**Medido em pH = 7 em 0,01 M com KCl

Gráficos de Fluxo (J) x Tempo (t) foram plotados para todos os processos realizados. A Equação (3-2) foi usada para obter o fluxo da membrana (J), onde a área de filtração efetiva era de 86,5 cm² (HARBERT et al. 2006).

$$J = \frac{V(L)}{A(m^2) \times t(h)}$$
(3-2)

Os experimentos foram realizados com as concentrações de 10 µg.L⁻¹ e 1000 µg.L⁻¹ com água ultrapura em pH neutro. Essas concentrações coincidiram com as encontradas em diversas matrizes ambientais (SHARMA et al. 2015; HE et al., 2019). Uma recuperação de 60% foi mantida para todos os procedimentos a 5, 10, 15 e 20 bar de pressão. No final do tratamento, dois frascos contendo 500 mL de permeado cada foram coletados para realizar a análise por CLAE e o teste YES. O concentrado também foi coletado e analisado da mesma maneira. A Equação (3-3) mostra como a recuperação foi calculada, onde Rec (%), Qp e Q são taxas de recuperação, permeado de fluxo e fluxo de entrada, respectivamente (JUDD & JEFFERSON, 2003).

$$\operatorname{Rec} = \frac{\operatorname{Qp}}{\operatorname{Q}} \times 100 \tag{3-3}$$

A propriedade seletiva da membrana é normalmente quantificada como a eficiência de rejeição (%). Calculado como mostrado na Equação (3-4), onde Cf é a concentração de soluto na alimentação e Cp é a concentração de soluto no permeado (JUDD & JEFFERSON, 2003).

Eficiência de rejeição =
$$\left(1 - \frac{Cp}{Cf}\right) \times 100$$
 (3-4)

3.2.4. Teste de adsorção

Os testes com garrafas foram realizados em duplicata, seguindo o método descrito por Comerton et al. (2007) com algumas modificações. Para estimar a extensão da adsorção do BPA pela membrana TW30 em água ultrapura, os cupons de membrana (19 cm x 14 cm) foram cortados em pedaços pequenos (cerca de 4 cm x 4 cm) e colocados em frascos de 1 L âmbar contendo solução de BPA com concentração de aproximadamente 10 µg.L⁻¹ em água ultrapura. O mesmo teste foi realizado em soluções contendo 1000 µg.L⁻¹ de BPA. As experiências de controle, onde não foram adicionadas membranas, foram realizadas em duplicatas para corrigir qualquer influência da própria matriz da água, bem como quaisquer perdas potenciais de BPA devido à adsorção nas paredes da garrafa. Os frascos foram misturados por 24 h usando uma mesa de agitação Orbital NT 145-155 (20% (~ 50 rpm)), a 25 ° C. Após 24 h, as membranas foram removidas dos frascos e as soluções foram analisadas em CLAE/FLU. As concentrações de BPA (C) medidas após o teste de 24 horas foram comparadas com suas concentrações iniciais (C0), fornecidas a cada garrafa. Os valores foram normalizados dividindo a proporção C/C0 de cada amostra pela proporção C/C0 do experimento de controle. Portanto, um valor C/C0 normalizado de 1,0 não indicaria adsorção pela membrana, enquanto que um valor 0 indicaria uma adsorção completa.

3.2.5. Métodos analíticos

A determinação quantitativa de BPA foi realizada por CLAE/FLU da Waters Corporation®. A separação cromatográfica foi realizada utilizando uma coluna Waters Novapak PAH C18 ($4,6 \times 250$ mm, tamanho de partícula de 5 µm) a 40 ° C. O método consistiu em eluição isocrática, variando a porcentagem de acetonitrila (ACN) e água ultrapura em um fluxo com taxa de 1 mL.min⁻¹ por 8 min com 60% de ACN e 40% de água ultrapura. O volume de injeção foi ajustado para 20 µL e o sinal foi recebido por um detector de fluorescência com emissão a 300 nm e excitação a 223 nm. Os cromatogramas obtidos foram processados por um sistema de tratamento de dados Breeze 2. A recuperação do cartucho foi de 110% (INMETRO, 2018), a linearidade ficou acima de 0,99 e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram de 5,8 e 250 ng.L⁻¹, respectivamente. Após os tratamentos, as amostras foram acidificadas para pH igual a 2 e armazenadas a 4 ° C até a extração.

Para a extração, 500 mL de cada amostra foram percolados por um cartucho de extração em fase sólida (EFS) da Phenomenex® (Strata-X, 500 mg/6 mL). O cartucho foi ativado com 5 mL

de acetato de etila, 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura e depois lavado com 10 mL de água ultrapura a pH igual a 2. A eluição foi realizada com 6 mL de acetato de etila (RODRIGUES, 2012). Em seguida, a amostra foi seca e ressuspensa em 1 mL de ACN para injeção no CLAE e em 2 mL de etanol para análise da atividade estrogênica. As concentrações do BPA, bem como LD e LQ para todas as etapas dos métodos analíticos, foram determinadas pela Equação (3-5), onde R é a resposta do equipamento (concentração da amostra ressuspensa), Vres é o volume ressuspenso e Vext é o volume de extração.

$$[BPA] = \frac{R \times Vres}{Vext}$$
(3-5)

3.2.6. Avaliação da atividade estrogênica

A atividade estrogênica das amostras de BPA em água ultrapura antes e após os tratamentos com UV/H₂O₂ e membrana de OI foi determinada por um teste de estrogenicidade da levedura (YES). A metodologia do ensaio YES utilizada neste estudo (incluindo detalhes dos componentes do meio (anexo 1)) foi descrita anteriormente por Routledge & Sumpter (1996), com algumas modificações. Resumidamente, os produtos químicos estrogênicos interagem com o gene do receptor de estrogênio humano α (ER α), inserido na cepa de levedura *Saccharomyces cerevisiae*. A levedura contém o gene do receptor de estrogênio humano ligado a um gene receptor que codifica a β -galactosidase (β -gal). Na presença de substâncias estrogênicas, a enzima β -galactosidase é produzida e secretada no meio de ensaio, onde decompõe o substrato cromogênico CPRG em resposta à ligação do composto estrogênico (ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996).

A curva dose-resposta do 17β -estradiol (E2) representa o controle positivo, sendo este um composto de alta atividade estrogênica, e o etanol, o controle negativo. Neste estudo, curvas de dose-resposta de E2 e BPA foram obtidas para duas faixas de concentração nos poços: 2724 a 1,33 ng.L⁻¹ e 24750000 a 12090 ng.L⁻¹, respectivamente. Depois disso, as placas foram mantidas por 72 h a 30°C em uma incubadora (New Ethics 410). No final do período de incubação, a absorbância foi lida em 575 nm (para cores) e 620 nm (para turbidez) por meio de um leitor de placas (SPECTRAMAX M3, Molecular Devices). O LQ foi de 0,12 ± 0,01 ng.L⁻¹.

As curvas dose-resposta para o padrão foram obtidas graficamente pela concentração de E2 vs. resposta estrogênica na absorbância corrigida a 575 nm. As curvas sigmoidais resultantes foram ajustadas a uma função logística simétrica (Origin 6.0, Microsoft, EUA). A atividade

estrogênica da amostra foi calculada como equivalente em E2 (Eq-E) por interpolação da curva padrão E2 (ng.L⁻¹). Esses valores foram divididos pelo fator de concentração da EFS (extração em fase sólida), resultando na concentração final da amostra de água em Eq-E (ng.L⁻¹). Além disso, os resultados foram apresentados em potência relativa (PR) em comparação ao 17βestradiol e foram calculados como a razão entre CE50 para E2 e CE50 para BPA, conforme demonstrado na Equação (3-6).

$$PR = \frac{CE50 E2}{CE50 BPA}$$
(3-6)

3.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Processo Oxidativo Avançado

Para avaliar a eficiência do processo de tratamento com UV/H₂O₂, os experimentos foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial, com triplicata no ponto central. A Tabela 3-4 apresenta os resultados da degradação do BPA por UV/H₂O₂.

	A:	B:	C:	[DD A 1£	Resposta:
Exp.	[BPA]i	Dose de UV	[H2O2]	[DP A]I (ug I - ¹)	Degradação
	(µg.L ⁻¹)	(kJ.m ⁻²)	(µg.L ⁻¹)	(µg.L)	(%)
1	1	24,48	10	0,95	5,3
2	10	24,48	10	7,94	20,6
3	1	48,96	10	0,83	16,8
4	10	48,96	10	8,24	17,6
5	1	24,48	100	0,87	13,3
6	10	24,48	100	6,82	31,8
7	1	48,96	100	0,53	46,3
8	10	48,96	100	5,13	48,0
9	5,5	36,72	55	3,32	24,7
10	5,5	36,72	55	3,04	23,2
11	5,5	36,72	55	3,23	21,6

Tabela 3-4: Matriz fatorial com três variáveis e seus valores, concentração final de BPA eporcentagem de degradação do BPA em água ultrapura após tratamento com UV/H_2O_2

Exp.: experimento; [BPA]i: concentração inicial de BPA; [BPA]f: concentração final de BPA

A melhor remoção de BPA ocorreu nas experiências 7 e 8, como mostrado na Tabela 3-4. Em ambas as experiências, a dose de UV foi a mesma, 48,96 kJ.m⁻². No experimento 7, a relação BPA/H₂O₂ foi de 1:100 e no experimento 8 foi de 1:10. Observou-se que, na dose mais alta de UV, a concentração inicial de BPA não influenciou sua remoção. A proporção de 1:1 BPA/H₂O₂ nas experiências 2 e 4 mostrou resultados semelhantes, apesar da variação da dose de UV. No entanto, essa proporção não é ideal, indicando a necessidade de mais radicais hidroxila para oxidar o BPA. O par de experimentos com a menor dose de UV (1-2; 5-6) segue a mesma tendência, porque os estudos de fotodegradação mostraram que o tratamento com UV/H₂O₂ seguiu uma taxa de reação de primeira ordem (r = kC) proporcional à faixa de concentração de BPA de mg.L⁻¹ a μ g.L⁻¹ (ROSENFELDT & LINDEN, 2004). Nas experiências de fotólise do BPA, a porcentagem de remoção de BPA foi de 2,4%, mostrando que a remoção de BPA era baixa. De acordo com a literatura, vários estudos mostraram que a radiação UV sozinha tem um efeito desprezível na degradação do BPA. Portanto, o processo de fotólise exigiria tempos de radiação prolongados e grandes quantidades de energia (ROSENFELDT & LINDEN 2004).

Os fatores de interação que afetam a remoção do BPA foram determinados através da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 3-5.

Fonte	Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Valor - F	Valor – P
Modelo		1692,50	5	178,88	<0,0001
	А	164,71	1	87,04	0,0007
	В	416,16	1	219,92	0,0001
	С	782,10	1	413,31	<0,0001
	AB	122,46	1	64,72	0,0013
	BC	207,06	1	109,42	0,0005
Curvatura		7,04	1	3,72	0,1261
Residual		7,57	4		
	Lack of Fit	2,76	2	0,57	0,6350
	Erro	4,81	2		
Cor Total		1707,10	10		

A: Concentração inicial de BPA; B: Dose de UV; C: Concentração de peróxido de hidrogênio

O modelo empírico final expresso em fatores codificados (Equação (3-1)) para a remoção do BPA é apresentado na Equação (3-7).

$$Y = 24,96 + 4,54A + 7,21B + 9,89C - 3,91AB + 5,09BC$$
(3-7)

Todas as variáveis únicas (A, B e C) apresentaram um coeficiente positivo no modelo empírico, o que significa que quanto maior os seus valores, maior o percentual de remoção do BPA. Por outro lado, a interação AB mostrou um coeficiente negativo, o que sugere que, quando essas duas variáveis estiverem nos níveis mais alto ou mais baixo, a resposta será reduzida. No entanto, a interação BC apresentou um coeficiente positivo, ou seja, quando essas duas variáveis estão nos níveis mais alto ou mais baixo, a resposta será aumentada.

Uma boa correlação entre os resultados experimentais previstos e atuais é apresentada na Figura 3-3. O modelo de regressão apresentou alto coeficiente de correlação, $R^2 = 0.9955$.



Figura 3-3 Previstos versus atuais valores de remoção do BPA

A partir da Figura 3-4 e os coeficientes da Equação (3-7), observou-se que a concentração de H_2O_2 (C) foi a variável mais importante para a eficiência de remoção do BPA, uma vez que seu coeficiente foi o maior.


Figura 3-4 Efeito dos parâmetros na eficiência de remoção do BPA

A partir do gráfico de cubo apresentado na Figura 3-5, a melhor resposta foi alcançada usando os níveis mais altos dos três parâmetros, o que corresponde a uma porcentagem de remoção de BPA de 47,78%, seguido pelo experimento nas mesmas condições, mas na concentração mais baixa de BPA, o que gerou uma porcentagem de remoção de 46,53%.



Figura 3-5: Gráfico cubo com três fatores para o tratamento com UV/H_2O_2 utilizados para avaliar a eficiência de remoção do BPA.

No plano AB da Figura 3-5, pode-se ver que, na dose mais baixa de UV, a degradação do BPA aumenta com o aumento da concentração inicial de BPA, o que também foi observado por Sharma et al. (2016). No entanto, na dose mais alta de UV, a concentração inicial de BPA não influenciou significativamente na eficiência de remoção. Além disso, além da concentração inicial de BPA e dose de UV, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio aumentou a porcentagem de remoção de BPA, o que corresponde ao observado por Chen et al. (2007), que observaram que a degradação do BPA ocorreu devido ao aumento da concentração de radicais hidroxila em soluções com alta dosagem de H_2O_2 .

3.3.2. Processos com membrana e Adsorção

A Figura 3-6 mostra o fluxo da membrana ao longo do tempo. A Tabela 3-6 mostra os resultados de eficiências de rejeição para soluções de 10 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ de BPA nas pressões de 5, 10, 15 e 20 bar, respectivamente.



Figura 3-6: Fluxo normalizado por tempo da permeação das soluções de BPA nas pressões 5, 10, 15 e 20 bar.

Como mostra a Figura 3-6, o fluxo diminui à medida que a concentração de BPA aumenta, resultando em uma polarização da concentração, que é um acúmulo de soluto na superfície da membrana (HARBERT et al. 2006). Esse fenômeno pode resultar no aumento da passagem do soluto através da membrana e, consequentemente, em uma baixa porcentagem de rejeição (MULDER, 1987) (Tabela 3-6).

Os valores normalizados de C/C0 para a membrana TW30 da água ultrapura no teste de garrafa com 10 μ g.L⁻¹ de BPA foram 1,000±0,006 para controle e 0,6601±0,0006 para a amostra. No teste de garrafa com 1000 μ g.L⁻¹ de BPA os valores foram de 0,99±0,01 e 0,48±0,05 para controle e amostra, respectivamente. Os resultados indicaram uma adsorção de BPA na superfície da membrana de 0,13 mg.m⁻² para menor concentração e 19 mg.m⁻² para maior. Kimura et al. (2003) concluíram que a adsorção de compostos hidrofóbicos na membrana era significativa, principalmente quando os compostos eram eletrostaticamente neutros. A sorção de micropoluente no material da membrana também foi estudada por Semião e Schafer (2011), mostrando que a adsorção é limitada pela concentração da fase líquida de micropoluente. Para as amostras com 10 μ g.L⁻¹ de BPA na água de alimentação, as concentrações de permeado e concentrado a cada pressão de 5, 10, 15 e 20 bar foram 2,5, 3,1,

1,4, 2,0 µg.L⁻¹ e 4,0, 4,5, 8,5, 3,7 µg.L⁻¹, respectivamente. Os resultados para amostras com 1000 µg.L⁻¹ de BPA na água de alimentação foram 400, 500, 450, 480 µg.L⁻¹ no permeado e 1795, 1200, 1050, 875 µg.L⁻¹ no concentrado. Portanto, a eficiência de rejeição para as amostras variou de 61% a 84%, onde os melhores valores foram obtidos das amostras com menor concentração de BPA na solução de alimentação (Tabela 3-6). Por outro lado, Yüksel et al. (2013) aplicaram uma concentração ainda maior de 50000 µg.L⁻¹ de BPA na solução de alimentação com pressão operacional de 10 bar e concluíram que a membrana de poliamida BW30 demonstrou um bom desempenho com rejeição quase completa do BPA (≥ 98%). No entanto, no presente estudo, a membrana utilizada foi o TW30, que apresenta rejeição salina de 92% (Tabela 3-3). Apesar disso, o resultado foi consistente com o apresentado por Al-Rifai et al. (2011), que detectaram BPA no influente de uma ETAR com uma concentração variando de 6,3 a 23 µg.L⁻¹ e, até a reciclagem final da água, a concentração caiu para 0,5 µg.L⁻¹ após o processo de OI.

	Rejeição (%)				
Pressão (bar)	Amostras com 10 µg.L ⁻¹	Amostras com 1000 µg.L ⁻¹			
	BPA	BPA			
5	72,2	65,1			
10	65,7	61,6			
15	84,2	61,0			
20	76,6	60,9			

Tabela 3-6: Percentual de rejeição da membrana para as soluções de 10 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ de BPA nas pressões estudadas

A remoção máxima de BPA alcançada (84%) foi obtida quando amostras em concentrações mais baixas foram tratadas a uma pressão de 15 bar. Esse resultado corrobora a observação de Kimura et al. (2004) que mostraram que a porcentagem de rejeição de BPA pela membrana XLE BWRO (poliamida) foi de 83%. A concentração inicial de BPA (100 µg.L⁻¹) e a pressão aplicada (5 bar) utilizadas pelos autores foram inferiores às de Yüksel et al. (2013), que usaram a mesma membrana, porém com maiores valores de concentração e pressão (50000 µg.L⁻¹ de BPA e 10 bar de pressão operacional). Eles obtiveram uma porcentagem de rejeição do BPA de 98% com a mesma membrana. Kimura et al. (2003) disseram que CDEs com alto peso molecular foram detectados no permeado de OI, embora em concentrações muito baixas. De acordo com a literatura publicada, a eficiência da rejeição da membrana pode ser

influenciada pelas diferenças na concentração de BPA e pressões aplicadas (YÜKSEL et al. 2013).

Neste estudo, a diminuição da rejeição do BPA pela membrana pode ter sido parcialmente causada pela adsorção do BPA na superfície da membrana. Durante o tratamento de soluções aquosas com micropoluente em concentrações muito baixas, tais como 10 µgL⁻¹, são inevitáveis as ocorrências do processo de adsorção no material da membrana. Nesse estudo, na amostra com 10 µg.L⁻¹ de BPA, dois litros de solução de alimentação correspondem a uma massa de 20 µg. Nos 1,2 L de permeado, houve menos de 2 µg de BPA, e nos 0,8 L de concentrado, cerca de 6,8 µg de BPA. Portanto, 12 µg foram adsorvidos pela membrana, o que corresponde a menos de 1,5 mg.m⁻², muito menor do que geralmente é relatado para materiais poliméricos, que é de 19 mg.m⁻² (SCHAFER et al. 2006). Para as amostras com 1000 µg.L⁻¹ de BPA, a adsorção foi de aproximadamente 54 mg.m⁻² (balanço de massa no Apêndice 5). Segundo Semião e Schafer (2011), a adsorção é governada pela concentração inicial na superfície da membrana. Além disso, o aumento da pressão aumentou o fluxo através da membrana e, portanto, aumentou a massa de micropoluente adsorvida e com isso diminuiu a rejeição (Tabela 3-6).

3.3.3.Atividade estrogênica do BPA e das amostras

O BPA mostrou atividade estrogênica pelo ensaio *in vitro* YES, variando de 24750000 a 12090 ng.L⁻¹, sendo menos estrogênico comparado ao controle positivo (E2). São necessárias concentrações mais altas de BPA para mostrar uma atividade estrogênica semelhante à E2, como pode ser observado na Figura 3-7.



Figura 3-7: Curva dose-resposta do E2 (2724 to 1.33 ng.L⁻¹) e BPA (24750000 to 12090 ng.L⁻¹) obtida a partir do ensaio *in vitro* YES.

A Tabela 3-7 mostra os valores de CE50 do E2 e BPA obtidos pelo ensaio *in vitro* YES. Também mostra a PR para BPA.

Composto	CE50 (ng.L ⁻¹)	PR
E2	47,00 (±0,03)	-
BPA	390973,3 (±10,0)	1,5E-04 (±1,4E-05)

Tabela 3-7: CE50 e PR obtidas pelo ensaio in vitro YES para E2 e BPA

O BPA apresentou atividade estrogênica fraca quando comparado ao controle positivo (E2), com uma potência relativa de 1,5 x 10⁻⁴, o que está de acordo com vários autores (RUTISHAUSER et al. 2004; BECK et al. 2006). No entanto, esse desregulador endócrino ainda é responsável por efeitos negativos aos seres vivos, como câncer de próstata, síndrome do ovário policístico e aumento da liberação de prolactina em mulheres (TESKE & ARNOLD, 2008). Para estimar a atividade estrogênica em cada amostra tratada, os dados do ensaio *in vitro* YES foram obtidos antes e após os tratamentos por POA e OI.

A Figura 3-8 mostra um gráfico cubo para a atividade estrogênica quantificada como concentração equivalente ao estradiol (Eq-E ng.L⁻¹) formada durante o tratamento em cada condição das experiências estudadas (Tabela 3-4).



Figura 3-8: Gráfico cubo dos três fatores de tratamento com UV/H₂O₂ utilizados para avaliar a atividade estrogênica expressa em ng.L⁻¹ Eq-E. LQ = 0,12 ng.L⁻¹ (pontos centrais: $0,42 \pm 0,03$ ng.L⁻¹ Eq-E).

Os experimentos com POA apresentaram concentrações iniciais variando de 1000 a 10000 ng.L⁻¹ de BPA. Sendo que vale ressaltar que essas concentrações não apresentam atividade estrogênica de acordo com a curva dose-resposta do BPA (Figura 3-7). Entretanto, após o tratamento, em alguns experimentos, observou-se atividade estrogênica, provavelmente devido à formação de subprodutos da degradação do BPA pelo processo UV/H2O2 nas condições do teste (Figura 3-8). Neamtu e Frimmel (2006) estudaram a fotodegradação do BPA na presença de H₂O₂ em água pura, água de superfície e efluentes de águas residuais, e identificaram fenol, 1,4-di-hidroxilbenzeno e 1,4-benzoquinona como subprodutos da degradação primária do BPA. Olmez-Hanci et al. (2015) estudaram a tratabilidade de uma solução de 20000 µg.L⁻¹ de BPA com 85000 µg.L⁻¹ de H₂O₂ por UV-C/H₂O₂ e fotólise (UV-C), com isso observaram a formação de subprodutos de degradação com mais atividade estrogênica do que o BPA original ao aplicar a fotólise sozinha, enquanto que a estrogenicidade do BPA foi completamente removida durante UV-C/H₂O₂. Sharma et al. (2016) propuseram o mecanismo de degradação do BPA e identificaram dimetilciclohexano, benzofenona, BPA dihidroxilado (DHBPA) e outros intermediários durante um tratamento com BPA usando UV-C/H₂O₂. No entanto, não foram encontrados estudos na literatura sobre o(s) produto(s) estrogênicos provenientes da degradação. Chen et al. (2007) observaram que a remoção da

atividade estrogênica foi mais lenta que o desaparecimento do BPA sob fotólise direta e oxidação com UV mais 10000 μ g.L⁻¹ H₂O₂ pelo ensaio *in vitro* YES, sugerindo que os produto(s) estrogênicos provenientes da degradação foram formados, causando um efeito aditivo ou sinérgico entre o que restou do BPA e quaisquer produtos estrogênicos da degradação.

Han et al. (2015) estudaram a degradação do BPA pelo ferrato (VI) e observaram um aumento na toxicidade (com *V. fischeri*) durante os estágios iniciais do tratamento atribuído à geração de produtos intermediários mais tóxicos, como benzoquinona, hidroquinona, estireno, p- isopropil fenol etc. A degradação adicional desses intermediários pelo ferrato (VI) aumentou na eventual diminuição gradual da toxicidade.

A Figura 3-9 mostra os resultados de redução da atividade estrogênica pelo ensaio YES das amostras com 1000 µg.L⁻¹ de BPA na alimentação tratada pelo processo OI a cada pressão aplicada.



Figura 3-9: Redução da atividade estrogênica das amostras com BPA tratadas pelo processo de OI. Concentrações iniciais de BPA = $1000 \mu g.L^{-1}$, pressões aplicadas = 5, 10, 15 e 20 bar

A atividade estrogênica das amostras com 10 µg.L⁻¹ de BPA na alimentação, medida pelo ensaio *in vitro* YES, no permeado, ficou abaixo do LQ. Lee et al. (2008), obtiveram 96% de redução significativa da atividade estrogênica ao tratar esgoto com 1,2 ng.L⁻¹ Eq-E utilizando uma membrana de OI. O permeado apresentou 0,05 ng.L⁻¹ Eq-E. Segundo os autores, os valores de Eq-E do permeado não induziram a produção de vitelogenina em peixes machos em uma exposição de curto prazo.

No processo de OI com 1000 μ g.L⁻¹ de BPA na alimentação, a atividade estrogênica inicial variou de 90 a 30 ± 0,02 ng.L⁻¹ e, após o tratamento, variou de 20 a 30 ng.L⁻¹ Eq-E, resultando em uma redução máxima de 68% a 20 bar. O processo de OI formou um concentrado variando de 30 a 110 ng.L⁻¹ Eq-E. Em contrapartida, Olmez-Hanci et al. (2015) obtiveram uma remoção completa da estrogenicidade de uma solução de BPA em água pura usando UV/H₂O₂ (20000 μ g.L⁻¹ de BPA com 85000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂).

Por outro lado, os valores de concentração das amostras de BPA no permeado (400 a 500 μ g.L⁻¹) e concentrado (875 a 1795 μ g.L⁻¹) podem afetar o peixe dourado masculino (*Carassius auratus*), de acordo com Hatef et al. (2012). Os autores observaram que o número total, o volume e a motilidade dos espermatozóides diminuíram nos peixes dourados expostos a concentrações de BPA entre 0,2 e 20 μ g.L⁻¹ por 90 dias, enquanto que a densidade e velocidade dos espermatozóides foram reduzidas apenas nos testes com 20 μ g.L⁻¹ do BPA. Os resultados corroboram com a hipótese de que o BPA pode exercer efeitos anti-androgênicos e estrogênicos, dependendo da concentração. Em virtude disso, tais resultados podem causar um impacto negativo na qualidade do esperma.

Estudos demonstraram que o BPA tem um efeito sinérgico com outras substâncias estrogênicas, como o 17 α -etinilestradiol, que é utilizado em contraceptivos. Bhandari et al. (2015) observaram uma redução significativa na taxa de fertilização da prole em duas gerações posteriores de peixes medaka (*Oryzias latipes*) quando 100 µg.L⁻¹ de BPA foram testados juntamente com 0,05 µg.L⁻¹ de 17 α -etinilestradiol, bem como uma redução da sobrevivência embrionária da prole após três gerações.

3.4.CONCLUSÕES

Este estudo investigou a degradação e remoção do BPA em água pelos processos UV/H_2O_2 e OI em escala de bancada. Além disso, avaliou alterações na atividade estrogênica (pelos processos de tratamento utilizando o ensaio *in vitro* (YES)) e a adsorção do BPA pela superfície da membrana, em concentrações tipicamente encontradas no ambiente (na faixa de $\mu g.L^{-1}$). No processo UV/H_2O_2 , a degradação máxima de BPA obtida foi de 48% quando foi utilizado o valor mais alto de todos os parâmetros estudados (10 $\mu g.L^{-1}$ de BPA inicial, 48,48 kJ.m⁻² de dose de UV e 100 $\mu g.L^{-1}$ de H₂O₂). A concentração de H₂O₂ foi a variável mais importante para a eficiência de remoção do BPA. No processo UV/H₂O₂, quando a dose mais alta de UV foi aplicada, a concentração inicial de BPA não interferiu na eficiência de remoção do composto. No entanto, quando doses mais baixas de UV foram usadas, uma eficiência de

remoção semelhante não foi observada: uma maior eficiência de remoção de BPA foi alcançada na maior concentração inicial de BPA.

Uma remoção de 84% de BPA foi obtida pela membrana de OI quando a pressão aplicada foi de 15 bar e na concentração inicial baixa (10 µg.L⁻¹). Todas as experiências mostraram pequenas eficiências de rejeição provavelmente devido à adsorção de BPA pela superfície da membrana TW30. Sedo que mesmo assim, a membrana de OI apresentou maior eficiência de remoção de BPA para amostras contendo 10 µg.L⁻¹ que o processo de UV/H₂O₂ nas condições de tratamento avaliadas. Além disso, atividades estrogênicas foram observadas nas saídas do processo UV/H₂O₂, provavelmente causadas pela formação de subprodutos estrogênicos provenientes da degradação do BPA durante o tratamento nas condições de teste. Nos experimentos do processo de OI, a estrogenicidade não foi observada nos permeados, na menor concentração estudada pelo ensaio YES. Para as amostras com maior concentração de BPA (1000 µg.L⁻¹), outros processos devem ser aplicados junto com o processo de OI, como UV/H₂O₂, carvão ativado, entre outros, pois houve uma redução na eficiência de remoção devido à adsorção de BPA na superfície da membrana e com isso a produção de um permeado estrogênico. Capítulo 4. Tratamento do 17a-etinilestradiol (EE2) em água usando UV/H₂O₂ e membrana de osmose inversa (OI): avaliação da atividade estrogênica e adsorção pela membrana

Nesse capítulo a motivação vem da mesma problemática envolvendo os micropoluentes descrito no Capítulo 3, sendo que os tratamentos foram realizados com o EE2 em concentrações ambientalmente relevantes. Além disso, avaliou-se a diminuição da atividade estrogênica pelos tratamentos. A adsorção do composto pela membrana foi investigada com o intuito de avaliar o mecanismo de rejeição.

Esse capitulo está em adapatação para submissão em periódico internacional

4.1. INTRODUÇÃO

Os compostos desreguladores endócrinos (CDEs) são substâncias químicas capazes de interferir no sistema endócrino de humanos e animais. Alguns estudos têm mostrado que a ocorrência desses CDEs no meio ambiente tem resultado em diversos efeitos adversos, principalmente na reprodução e no desenvolvimento das espécies aquáticas e dos humanos, aumentando a incidência de câncer dos testículos, ovários e seios, e a feminilização dos peixes (CHEN et al., 2007; ZHANG et al., 2010). Dentro desse grupo dos CDEs, os hormônios naturais, como estrona (E1), o 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) e o sintético 17 α -etinilestradiol (EE2) apresentam alto potencial estrogênico e são lançados no meio ambiente através do esgoto e dos efluentes industriais (ZHANG et al., 2014). Os hormônios estão presentes no meio ambiente em concentrações muito baixas (μ g.L⁻¹ a ng.L⁻¹), porém o suficiente para induzir algum efeito nocivo (CÉDAT et al., 2016). Luo et al. (2014) abordaram concentrações de hormônios encontradas em estações de tratamento de águas residuais na China, França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos, variando de 0,001 a 0,8 μ g.L⁻¹. Além disso, He et al. (2019) salientaram que o EE2 está presente em águas superficiais com concentrações média de 0,35 μ g.L⁻¹.

O EE2 é geralmente mais estável que os outros hormônios em soluções aquosas. Testes *in vivo* mostraram que 0,1 ng.L⁻¹ de EE2 é capaz de induzir a produção de vitelogenina em peixes, 0,1-15 ng.L⁻¹ pode afetar na diferenciação sexual e durante um longo período de exposição a 5 ng.L⁻¹ pode levar a uma diminuição significante na fecundação dos peixes (ZHANG et al., 2010).

Os tratamentos biológicos não removem eficientemente o EE2, sendo necessário a aplicação de outras técnicas mais eficientes (CHEN et al., 2018) que podem ser usadas sozinhas ou combinadas, como nanofiltração, osmose inversa, processos oxidativos avançados, ozônio, carvão ativado, biorreator de membrana (BRM) e outros (NIKFAR et al., 2016; HAI et al., 2016; ZANETTE et al. 2018).

Os processos oxidativos avançados (POA), incluindo UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ e os processos de separação por membrane (PSM), como nanofiltração e osmose inversa tem demonstrado um alto potencial na remoção dos CDEs (SILVA et al., 2017). Os radicais hidroxila gerados pelo POA são altamente reativos e podem reagir eficientemente com ligações duplas carbono-carbono e atacarem o anel fenólico dos compostos orgânicos, como os estrogênios (CÉDAT et al., 2016). A remoção dos CDEs pelas membranas apresenta muita significância, porém é influenciado pelas propriedades físico-químicas dos compostos,

características da membrana e da amostra a ser permeada (COMERTON et al., 2007; SADMANI et al., 2014).

De acordo com a pesquisa de Rosenfeldt e Lindem (2004), a eficiência de remoção do EE2 por fotólise aumentou de 20% para 90% com a adição de 15000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂. Em outro estudo, Rosenfeldt et al. (2007) alcançaram 90% da remoção da atividade estrogênica de E2 e EE2 usando uma combinação de 5000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂ e uma dose de UV inferior a 3,5 kJ.m⁻² em água da superfície.

Lee et al. (2008) relataram que micropoluentes como hormônios poderiam ser bem removidos por mecanismos de exclusão de tamanho e adsorção pelas membranas de NF e OI. Snyder et al. (2007) estudaram a rejeição de hormônios esteróides como estrona (E1), estriol (E3) e EE2 e obtiveram 99% de remoção no permeado da OI.

Este estudo teve como objetivo avaliar dois processos de tratamento aplicados na remoção de EE2 em água com concentrações comumente encontradas em matrizes aquosas. No processo UV/H_2O_2 , diferentes doses de UV, concentração de H_2O_2 e concentração inicial de EE2 foram investigadas. O processo de OI foi operado em quatro pressões diferentes (5, 10, 15 e 20 bar) com uma recuperação de 60%. Além disso, a atividade estrogênica foi investigada utilizando o ensaio com uma levedura-estrogênio recombinante *in vitro* (YES) e a adsorção do EE2 pela membrana de osmose inversa foi examinada.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Reagentes

Os produtos químicos foram adquiridos na Sigma-Aldrich (17 α -etinilestradiol, EE2 (C₂₀H₂₄O₂), 296,4 g.mol⁻¹, N° CAS: 57-63-6, pureza: 99,9%; 17 β -estradiol (E2), pureza da solução: 98% (preparado a 100 mg.L⁻¹ em etanol e armazenado a 4 °C; todos os constituintes do meio)), Merck (clorofenolred- β D-galactopiranósido (CPRG); classe HCl PA), Tedia Brazil (acetonitrila, etanol, acetona , metanol e acetato de etila com grau de HPLC), Sumatex Brasil (peróxido de hidrogênio, H₂O₂) e água ultrapura fornecida pelo aparelho Milli-Q, Millipore®. Foi preparada uma solução estoque de EE2 de 1000 µg.L⁻¹ em acetonitrila, dissolvendo a quantidade necessária de EE2 em água ultrapura. A solução estoque de H₂O₂ contendo 50000 µg.L⁻¹ foi obtida por diluição em água ultrapura.

4.2.2. Processo Oxidativo Avançado

. . .

Os experimentos de UV/H2O2 foram conduzidos em escala de bancada e a radiação UV foi produzida por uma lâmpada de baixa pressão (20 W) com 6,8 W.m⁻² de intensidade (medida pelo radiômetro Delta ohm HD 2012.2), a 254 nm. A dose de UV (kJ.m⁻²) foi determinada pelo produto da intensidade média de ação com o tempo de exposição (EPA 2003). Metodologia detalhada no item 3.2.2. no Capítulo 3. Com base na faixa de concentração em que o EE2 é comumente encontrado no ambiente (HE et al., 2019), as concentrações de 0,84 e 8,57 µg.L⁻¹ foram selecionadas para as soluções utilizadas como amostras neste tratamento. Os parâmetros e seus respectivos níveis são mostrados na Tabela 4-1.

Tał	Tabela 4-1: Fatores atuais e seus níveis.								
	Nome de parâmetro	Código	Menor (-1)	Médio (0)	Maior (+1)				
_	Concentração inicial de EE2 (µg.L ⁻¹)	А	0,84	4,61	8,57				
	Dose de UV (kJ.m ⁻²)	В	24.48	36.72	48.96				
_	Concentração de peróxido de hidrogenio (µg.L ⁻¹)	С	1	5,5	10				

A avaliação foi realizada simultaneamente usando um projeto fatorial 2³ elaborado por Design-Expert 6.0.6, uma ferramenta de software DoE da Stat-Ease, Inc. A Tabela 4-2 mostra a matriz padrão para três fatores e 8 experimentos mais 3 pontos centrais. Também mostra a ordem de execução e a resposta. Os parâmetros quantitativos foram: concentração inicial de EE2 (A), dose de UV (B) e concentração de peróxido de hidrogênio (C).

Std	Run	A: Concentração EE2 (µg.L ⁻¹)	B: Dose UV (kJ.m ⁻²)	C: Concentração H2O2 (µg.L ⁻¹)	Resposta: Remoção (%)
1	10	-1	-1	-1	14,1
2	5	1	-1	-1	22,8
3	4	-1	1	-1	4,7
4	11	1	1	-1	16,1
5	6	-1	-1	1	21,7
6	7	1	-1	1	24,7
7	8	-1	1	1	40,4
8	3	1	1	1	27,5
9	2	0	0	0	22,7
10	1	0	0	0	22,7
11	9	0	0	0	22,7

Tabela 4-2: Matriz codificada e resposta prevista

Foram realizados outros experimentos variando a dose de UV e a concentração de H_2O_2 em soluções contendo 0,84 µg.L⁻¹ de EE2.

Os resultados experimentais foram analisados aplicando a técnica ANOVA no nível de confiança de 95%. As concentrações de EE2 foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com um detector de fluorescência.

4.2.3. Processo de Separação por Membranas e Caracterização

Um processo de separação de membranas em escala de bancada (PSM) usando membranas de osmose inversa (TW30-4040, poliamida, DowFilmetec) foi empregado neste trabalho para remover o EE2. A metodologia completa está escrita no item 3.2.3. no Capítulo 3. As características da membrana estão apresentadas na Tabela 3-1.

Para os experimentos com EE2 foram utilizadas concentrações de 5 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ com água ultrapura em pH neutro. Uma recuperação de 60% foi mantida para todos os procedimentos a 5, 10, 15 e 20 bar de pressão.

4.2.4. Teste de Adsorção

A metodologia completa do teste de adsorção pode ser visualizada no item 3.2.4. no Capítulo 3. Foram utilizadas concentrações de 5 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ EE2 em água ultrapura.

4.2.5. Métodos Analíticos

A metodologia completa da cromatografia pode ser visualizada no item 3.2.5. no Capítulo 3

A recuperação do EE2 foi de 87%, a linearidade ficou acima de 0,99 e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram 9,2 e 200 ng.L⁻¹, respectivamente.

4.2.6. Avaliação da Atividade Estrogênica

A metodologia completa do ensaio *in vitro* YES pode ser visualizada no item 3.2.6. no Capítulo 3

As curvas de dose-resposta de E2 e EE2 foram obtidas para apenas uma faixa de concentração nos poços: 2724 a 1,33 ng.L⁻¹.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Processo Oxidativo Avançado

Para avaliar a eficiência do processo de tratamento com UV/H_2O_2 , os experimentos foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial, com triplicata no ponto central. A Tabela 4-3 apresenta os resultados da degradação do EE2 por UV/H_2O_2 .

	A:	B:	C:	Concentração	Dogradação
Exp.	Concentração	Dose de UV	Concentração	de EE2f	
	de EE2i (µg.L ⁻¹)	(kJ.m ⁻²)	de H2O2 (µg.L ⁻¹)	(µg.L ⁻¹)	(70)
1	0,84	24,48	1	0,72	14,1
2	8,57	24,48	1	6,61	22,8
3	0,84	48,96	1	0,80	4,7
4	8,57	48,96	1	7,19	16,1
5	0,84	24,48	10	0,66	21,7
6	8,57	24,48	10	6,45	24,7
7	0,84	48,96	10	0,5	40,4
8	8,57	48,96	10	6,21	27,5
9	4,61	36,72	5,5	3,55	23,0
10	4,61	36,72	5,5	3,55	22,9
11	4,61	36,72	5,5	3,57	22,5

Tabela 4-3: Matriz fatorial com três variáveis e seus valores, concentração final de EE2 e porcentagem de remoção de EE2 em água ultrapura após tratamento com UV/H_2O_2

Exp.: experimento; i: inicial; f: final

Todos os experimentos mostraram que a concentração de H_2O_2 é uma variável muito importante e que influencia na degradação do EE2 em todas as doses de UV avaliadas, pois com o aumento da concentração de H_2O_2 a remoção foi maior em todas as condições estudadas (exps 5 ao 8). O maior valor de remoção foi alcançado quando a relação mássica entre H_2O_2 e EE2 foi aproximadamente 10 vezes superior (exp.7). Para os testes realizados com concentração mais alta do estrogênio (8,57 µg.L⁻¹) esse efeito é observado de forma menos pronunciada, provavelmente porque nesses experimentos a concentração de H_2O_2 foi baixa em relação a dosagem inicial de EE2. Os pares dos experimentos 1-2, 3-4 e 5-6 mostraram que com o aumento da concentração de EE2 a remoção aumentou nas condições estudadas, provavelmente devido ao aumento da constante cinética de reação (ZHANG et al., 2010).

Os experimentos onde esta relação foi 1:1 obtiveram os piores resultados de remoção, indicando que a baixa concentração de H_2O_2 não favoreceu a degradação do EE2, mesmo com o aumento da dose de radiação UV (experimentos 1 e 3). Os experimentos onde a relação [EE2]:[H_2O_2] foi a mesma (5 e 7), de 1:10, a remoção de EE2 aumentou com o aumento da radiação UV. Um estudo desenvolvido por Zhang et al. (2010) mostrou que a cinética de degradação do EE2 por UV/ H_2O_2 em soluções aquosas é de pseudo primeira ordem, com as

constantes cinéticas sendo afetadas pela concentração de H₂O₂, intensidade de radiação UV e concentração de EE2. Além disso, os autores concluíram que o EE2 pode ser removido em 91,6% pela radiação UV ([EE2] = 610 μ g.L⁻¹ e dose de UV = 5 kJ.m⁻²) e não foi efetivamente oxidado pelo H₂O₂ sozinho obtendo uma degradação de apenas 6,6% após 100 min de reação ([EE2] = 1980 μ g.L⁻¹ e [H₂O₂] = 100000 μ g.L⁻¹).

Experimentos extras foram realizados aumentando a relação mássica entre H_2O_2 e EE2 para cerca de 100:1, a remoção do EE2 foi próxima a 68% com dose de UV igual a 48,96 kJ.m⁻², indicando a necessidade de um excesso de peróxido de hidrogênio quando comparado aos demais testes. A melhor degradação foi alcançada com uma dose maior de radiação UV de 97,92 kJ.m⁻² e uma relação mássica de 1:10 de [EE2]:[H_2O_2] que foi de 70,4%.

Os fatores de interação que afetam a remoção do EE2 foram determinados através da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 4-4.

Fonte	Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Valor -F	Valor – P
Modelo		772,47	7	1505,49	0,0007
	А	13,18	1	179,87	0,0055
	В	3,74	1	51,02	0,0190
	С	400,87	1	5468,89	0,0002
	AB	22,14	1	302,11	0,0033
	AC	112,43	1	1533,77	0,0007
	BC	176,81	1	2412,20	0.0004
	ABC	43,29	1	590,61	0,0017
Curvatura		3,51	1	47,91	0,0202
	Erro	0,15	2		
Cor Total		776,13	10		

Tabela 4-4: Análise da variância

A: Concentração inicial de EE2; B: Dose de UV; C: Concentração de peróxido de hidrogênio

O modelo empírico final expresso em fatores codificados (Equação (3-1) do Capítulo 3) para a remoção do EE2 é apresentado na Equação (4-1)

$$Y = 21,5 + 1,28A + 0,68B + 7,08C - 1,66AB - 3,75AC + 4,70BC - 2,33ABC$$
(4-1)

Todas as variáveis únicas (A, B e C) apresentaram um coeficiente positivo no modelo empírico, o que significa que quanto maior os seus valores, maior o percentual de remoção de

EE2. Por outro lado, as interações com coeficiente negativo sugerem que quando essas variáveis forem maiores ou menores, a resposta será reduzida. Entretanto, as interações com coeficiente positivo sugerem que quando essas variáveis forem maiores ou menores, a resposta será aumentada.

Uma boa correlação entre os resultados experimentais previstos e atuais é apresentada na Figura 4-1. O modelo de regressão apresentou alto coeficiente de correlação, $R^2 = 0.9998$.



Figura 4-1 Previstos versus atuais valores de remoção do EE2

A partir da Figura 4-2 e os coeficientes da Equação (4-1), observou-se que a concentração de H_2O_2 (C) foi a variável mais importante para a eficiência de remoção do EE2, uma vez que seu coeficiente foi o maior.



Figura 4-2 Efeito dos parâmetros na eficiência de remoção do EE2

A partir do gráfico de cubo apresentado na Figura 4-3, a melhor resposta foi alcançada com a concentração mais baixa de EE2 e com os valores mais alto dos outros parâmetros (B e C) que foi de 40,42 %. Ao observar este resultado juntamente com o resultado de remoção quando se tem os parâmetros nos maiores níveis estudados (27,51 %), pode-se dizer que a relação mássica entre as substâncias influenciou na resposta, visto que a concentração de H_2O_2 é a variável mais importante do modelo (Equação 4-1).



Figura 4-3: Gráfico cubo com três fatores para o tratamento com UV/H_2O_2 utilizados para avaliar a eficiência de remoção do EE2.

No plano AB da Figura 4-3, observa-se que, tanto na dose baixa quanto na alta de radiação UV, a degradação do EE2 aumenta com o aumento da concentração inicial de EE2. Todavia, vale ressaltar que o processo de fotodegradação do EE2 segue uma reação de pseudo primeira ordem em água ultrapura (REN et al., 2017). No entanto, a melhor eficiência de remoção não foi obtida com o aumento da concentração de EE2, pois a disponibilidade de radicais hidroxila não foi suficiente para degradar grande parte do EE2 presente na solução (exps 6 e 8), visto que a concentração de H₂O₂ se encontrava em seu maior nível (10 μ g.L⁻¹).

4.3.2. Processos com Membranas e Adsorção

A Figura 4-4 mostra o fluxo da membrana TW30 ao longo do tempo.



Figura 4-4: Fluxo normalizado por tempo da permeação das soluções de EE2 nas pressões 5, 10, 15 e 20 bar

Como mostra a Figura 4-4, o fluxo diminui à medida que a concentração de EE2 aumenta, o que possivelmente pode ter ocorrido uma polarização da concentração, que é um acúmulo de soluto na superfície da membrana (HARBERT et al. 2006).

A Tabela 4-5 mostra os resultados de eficiências de rejeição para soluções de 5 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ de EE2 nas pressões de 5, 10, 15 e 20 bar, respectivamente.

Os valores normalizados de C/C0 para a membrana TW30 da água ultrapura no teste de garrafa com 5 μ g.L⁻¹ de EE2 foram 1,0±0,1 para controle e 0,4±0,2 para a amostra. No teste de garrafa com 1000 μ g.L⁻¹ de EE2 os valores foram de 1,0±50 e 0,700±0,005 para controle e amostra, respectivamente. Os resultados indicaram uma adsorção de EE2 na superfície da membrana de 0,1 mg.m⁻² para menor concentração e 11 mg.m⁻² para maior. Kimura et al. (2003) concluíram que a adsorção de compostos hidrofóbicos na membrana era significativa, principalmente quando os compostos eram eletrostaticamente neutros. A sorção de micropoluente no material da membrana também foi estudada por Semião e Schafer (2011), mostrando que a adsorção é limitada pela concentração em fase líquida do composto.

Para as amostras com 5 μ g.L⁻¹ de EE2 na água de alimentação, as concentrações de permeado e concentrado a cada pressão de 5, 10, 15 e 20 bar foram 0,1, 0,5, 0,3, 0,3 μ g.L⁻¹ e 7,6, 9,4, 8,6, 9,3 μ g.L⁻¹, respectivamente. Os resultados para amostras com 1000 μ g.L⁻¹ de EE2

na água de alimentação foram 100, 30, 36, 48 µg.L⁻¹ no permeado e 2288, 1865, 2090, 2084 µg.L⁻¹ no concentrado. Portanto, a eficiência de rejeição para as amostras variou de 90 a 98% (Tabela 4-5). De acordo com o teste de garrafa o EE2 adsorve menos na maior concentração estudada o que pode ter influenciado na rejeição, pois segundo Semião & Schafer 2011 quanto maior a adsorção do composto pela membrana menor a rejeição.

	Rejeição (%)		
Pressão (bar)	Amostras com 5 µg.L ⁻¹ EE2	Amostras com 1000 μg.L ⁻¹ EE2	
5	98,0	90,0	
10	90,0	97,0	
15	93,7	97,0	
20	93,7	95,9	

Tabela 4-5: Percentual de rejeição da membrana TW30 para as soluções de 5 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ de EE2 nas pressões estudadas

A remoção máxima de EE2 alcançada (98%) foi obtida quando amostras em concentrações mais baixas foram tratadas a uma pressão de 5 bar. Esse resultado corrobora com o apresentado por Linares et al. (2011) que apresentaram um percentual de rejeição de EE2 superior a 99% pela membrana BWRO (poliamida aromática). Vale ressaltar que existem muitas maneiras de explicar o mecanismo de rejeição pela membrana, um deles é a exclusão por tamanho relatado por Yangali-Quitanilla et al. (2009) para compostos neutros hidrofóbicos que são comumente rejeitados. Além disso, no presente estudo o pH das soluções de EE2 variaram de 5,1 a 7,0, o que não foi possível dissociar o EE2. Portanto, a repulsão eletrostática entre EE2 e a superfície da membrana não afetou no mecanismo de rejeição de EE2. Micropoluentes como os hormônios podem ser bem removidos por mecanismos de exclusão de tamanho e adsorção pelas membranas de NF e OI (LEE et al., 2008). Corroborando com o estudo, Snyder et al. (2007) obtiveram 99% de rejeição de hormônios esteróides como estrona (E1), estriol (E3) e EE2 no permeado da OI. Em contrapartida, Sahar et al. (2011) compararam a remoção de 11 micropoluentes por OI associado a dois tipos de sistemas: BRM e LAC/UF (sistema híbrido de lodos ativados convencionais e ultrafiltração). Os autores chegaram à conclusão de que, mesmo havendo alta eficiência de remoção (>93%), ainda foram encontrados vestígios, dos compostos analisados, na corrente do permeado (28-223 ng.L⁻¹) em decorrência da adsorção na membrana. Essas concentrações a níveis de traços sugeriram que o emprego de

OI não é efetivo e que deve ser utilizado outros tratamentos, como adsorção em carvão ativado e processos oxidativos avançados.

Neste estudo, de acordo com o balanço de massa (Apêndice 5) das operações com a maior concentração de EE2 em 5, 10, 15 e 20 bar, houve adsorção de EE2 na superfície da membrana de 7, 32, 10,6 e 9,8 mg.m⁻², respectivamente. Entretanto, neste caso, a rejeição foi alta e não houve muita dessorção de soluto no lado do permeado da membrana (COMERTON et al. 2007). Geralmente é relatado para materiais poliméricos adsorção de 19 mg.m⁻² de compostos orgânicos (SCHAFER et al. 2006).

4.3.3. Avaliação da atividade estrogênica do EE2 e das amostras

O estrogênio sintético EE2 apresentou atividade estrogênica e sua curva doseresposta variou de 2,724 a 0,00133 μ g.L⁻¹ (Figura 4-5). Observa-se que o composto é altamente estrogênico, pois em baixas concentrações possui atividade estrogênica, semelhante ao E2.



Figura 4-5: Curva dose-resposta do padrão E2 (2,724 a 0,00133 μ g.L⁻¹) e do composto EE2 (2,724 a 0,00133 μ g.L⁻¹) obtidas pelo ensaio YES

A Tabela 4-6 apresenta os valores de CE50 e potência relativa, obtidos pelo ensaio *in vitro* YES do composto EE2 e a CE50 do padrão E2.

Substância	CE50 (ng.L ⁻¹)	PR
E2	42,0 (±1,0)	-
EE2	42,0 (±15,0)	1,0 (±0,7)

Tabela 4-6: Valores de CE50 e potência relativa dos compostos

O composto EE2 se mostrou semelhante ao controle positivo E2, com uma PR de valor 1, com isso pode-se dizer que todos os efeitos negativos causados aos seres vivos pelo EE2 são os mesmos que os do E2, conforme estudado por Aguilar e Borrell (1994), Markey et al., (2003) e Teske e Arnold (2008).

A Figura 4-6 apresenta um gráfico cubo para a atividade estrogênica quantificada como concentração equivalente em estradiol (μ g.L⁻¹Eq-E) remanescente após o tratamento UV/H₂O₂ em cada condição das experiências estudadas (Tabela 4-3).



Figura 4-6: Gráfico cubo dos três fatores de tratamento com UV/H₂O₂ utilizados para avaliar a atividade estrogênica expressa em μ g.L⁻¹ Eq-E após os tratamentos. LQ = 0,00012 μ g.L⁻¹ (pontos centrais: 2,55 ± 0,01 μ g.L⁻¹ Eq-E)

Todos os experimentos apresentaram atividade estrogênica ao final do tratamento em virtude da quantidade de EE2 remanescente em cada experimento, a partir do ensaio YES, portanto é necessário um tratamento associado ao POA ou o aumento da concentração de H_2O_2 . Além disso, pode-se dizer que não houve formação de subproduto estrogênicos após o POA, pois de acordo com a concentração final de EE2 (Tabela 4-3) e a PR do EE2 (Tabela 4-6), os valores obtidos de atividade estrogênica em Eq-E (Figura 4-6) são esperados, ou seja, não houve aumento da atividade estrogênica proveniente de algum subproduto estrogênico. A Figura 4-7

apresenta o percentual de redução da atividade estrogênica em cada condição investigada no tratamento com UV/H_2O_2 a partir de um planejamento experimental.



Figura 4-7: Percentual de redução da atividade estrogênica após o tratamento com UV/ H₂O₂ em cada condição investigada.

As condições investigadas para a remoção do EE2 por UV/ H₂O₂ não foram suficientes para degradar por completo a quantidade de EE2 presentes nas amostras, ocasionando um remanescente de EE2 com atividade estrogênica variando de 0,31 a 6,6 µg.L⁻¹ Eq-E. Como mencionado anteriormente, a atividade estrogênica apresentada após o POA em cada experimento, possivelmente foi nativa do composto, pois as concentrações de EE2 obtidas ao final do tratamento (Tabela 4-3) e a PR do EE2 (Tabela 4-6) indicam que os valores obtidos de atividade estrogênica em Eq-E2 (Figura 4-6) são esperados. Portanto, não houve formação de subprodutos que apresentassem alguma atividade estrogênica. Contudo, as melhores reduções da atividade estrogênica (exps 5 e 7) foram alcançadas quando o H₂O₂ se encontrava na sua maior concentração (10 µg.L⁻¹) e a concentração de EE2 foi a menor (0,84 µg.L⁻¹). Porém quando a concentração de EE2 é aumentada (8,57 µg.L⁻¹), a redução da atividade estrogênica é menor (exps 6 e 8), o que já era esperado. Portanto, ficou observada a necessidade de mais radicais hidroxila na reação. Muitos estudos investigam a degradação do EE2 por UV/H₂O₂ com altas concentrações de EE2 (mg.L⁻¹) (ZHANG et al., 2010; CÉDAT et al., 2016), sendo que não é o comumente detectado nas matrizes aquosas ($\mu g.L^{-1} e ng.L^{-1}$), com isso encontram altos valores de remoção (>90%). Além disso, utilizam também altas concentrações de H₂O₂ (mg,L⁻¹) e possivelmente acabam gerando subprodutos estrogênicos (MA et al., 2015). Frontistis et al. (2015) observaram que em 15 minutos de degradação do EE2 por UV/H2O2 (10 mg.L⁻¹) o composto foi totalmente degradado, porém apenas 35 % da atividade estrogênica foi removida. Segundo Ma et al. (2015) o tratamento com UV/H₂O₂ dos compostos E1, E2 e EE2 pode gerar compostos intermediários não identificáveis.

Os resultados da degradação do EE2 por UV/ H_2O_2 nas condições estudadas não foram razoáveis, pois o EE2 remanescente do tratamento (Tabela 4-3) causa algum tipo de efeito em diversos organismos (Tabela 2-4). Portanto, há a necessidade de outro tratamento associado ou o aumento da concentração de H_2O_2 .

A Figura 4-8 apresenta o percentual de redução da atividade estrogênica em cada condição testada do tratamento por OI nas amostras com 5 e 1000 µg.L⁻¹.



Figura 4-8: Percentual de redução da atividade estrogênica após o tratamento por OI em cada condição testada.

Os maiores percentuais de redução da atividade estrogênica foram alcançados com a permeação das amostras com alta concentração de EE2 (1000 μ g.L⁻¹), variando de 88 a 96%. Todavia, mesmo com essa alta redução da atividade estrogênica, o EE2 remanescente no permeado (30 a 100 μ g.L⁻¹) pode causar algum efeito nocivo aos organismos (LUNA et al., 2015) (Tabela 2-4). O permeado apresentou atividade estrogênica na faixa de 29 a 96 μ g.L⁻¹ Eq-E2 e o concentrado de 1790 a 2200 μ g.L⁻¹ Eq-E2, nas amostras permeadas com alta concentração de EE2 (1000 μ g.L⁻¹). Portanto, outros processos devem ser aplicados junto com o processo de OI para a completa remoção da atividade estrogênica.

Os valores de redução da atividade estrogênicas nas amostras com baixa concentração de EE2 (5 µg.L⁻¹) variaram de 80 a 97% gerando um remanescente de EE2 no permeado na faixa

de 0,1 a 0,5 μ g.L⁻¹ com atividade estrogênica variando de 0,1 a 0,5 μ g.L⁻¹ Eq-E2 no permeado e de 7,3 a 9,1 μ g.L⁻¹ Eq-E2 no concentrado. Corroborando com esse estudo, Lee et al. (2008), obtiveram 96% de redução significativa da atividade estrogênica ao tratar esgoto com 1,2 ng.L⁻¹ ¹ Eq-E2 utilizando uma membrana de OI.

4.4. CONCLUSÕES

Este estudo investigou a degradação e remoção do EE2 em água pelos processos UV/H₂O₂ e OI em escala de bancada. Além disso, avaliou a atividade estrogênica (ensaio *in vitro* YES) e a adsorção do EE2 pela superfície da membrana. No processo UV/H₂O₂, a degradação máxima de EE2 (40,4%) foi obtida quando a relação mássica entre H₂O₂ e EE2 foi aproximadamente 10 vezes mais. Para os testes realizados com a concentração mais alta do hormônio (8,57 μ g.L⁻¹), a remoção foi menor, provavelmente porque nesses experimentos a concentração de H₂O₂ foi baixa em relação a dosagem inicial de EE2. A concentração de H₂O₂ foi a variável mais importante para a eficiência de remoção do EE2. Com o aumento da dose de radiação UV (97,92 kJ.m⁻²) e uma relação mássica de 1:10 de [EE2]:[H₂O₂], a remoção aumentou para 70,4%.

Uma remoção de 98% de EE2 foi obtida pela membrana de OI quando a pressão aplicada foi de 5 bar e na concentração inicial baixa (5 μ g.L⁻¹). O balanço de massa das operações com a maior concentração de EE2 em 10, 15 e 20 bar, mostrou que houve adsorção de EE2 na superfície da membrana de 32, 10,6 e 9,8 mg.m⁻², respectivamente. Entretanto, neste caso, a rejeição foi alta e não houve muita dessorção de soluto no lado do permeado da membrana. Portanto, a membrana de OI apresentou maior eficiência de remoção de EE2 (exclusão por tamanho e adsorção) que o processo de UV/H₂O₂ nas condições de tratamento avaliadas. Na OI os maiores percentuais de redução da atividade estrogênica foram alcançados com a permeação das amostras com alta concentração de EE2 (1000 μ g.L⁻¹), variando de 88 a 96%. Todos os experimentos apresentaram atividade estrogênica ao final dos tratamentos (POA e OI) em virtude da quantidade de EE2 remanescente em cada experimento, a partir do ensaio *in vitro* YES, portanto é necessário um tratamento associado ou o aumento da concentração de H₂O₂ no POA. Entretanto, não houve formação de subproduto estrogênicos após o POA.

Capítulo 5. Avaliação do mecanismo de fouling da membrana de osmose inversa (OI) após a permeação de soluções aquosas de 17*a*-etinilestradiol (EE2)

O mecanismo de rejeição do EE2 pela membrana de OI apresentado no Capítulo 4 levou a elaboração desse próximo estudo. Vale lembrar que foram exclusão por tamanho e adsorção, com isso será apresentado neste Capítulo 5 um estudo mais aprofundado sobre o tipo de mecanismo de fouling do EE2 com a membrana de OI, visto que não houve muita dessorção do composto no permado da membrana e assim a rejeição foi alta. Para entender mais sobre esse assunto abordaremos as diversas formas de fouling e qual modelo prevalece.

O artigo referente a este capitulo encontra-se em processo de submissão e pode ser visualizado no Anexo 3.

5.1.INTRODUÇÃO

Alguns micropoluentes orgânicos ou contaminantes orgânicos emergentes são prejudiciais ao bom funcionamento dos sistemas endócrinos de humanos e animais, alterando ou inibindo suas funções hormonais e, portanto, são classificados como compostos desreguladores endócrinos (CDEs) (BILA & DEZOTTI, 2007; ESTEBAN et al., 2014). Entre essas substâncias, o 17α -etinilestradiol (EE2), tem sido amplamente utilizado como ingrediente ativo de contraceptivos orais e descarregado em águas naturais (REN et al., 2017).

Estudos demonstraram que, em mulheres, o EE2 é responsável pelo aumento da incidência de câncer de mama e vagina, endometriose, ovários policísticos e outras disfunções ovarianas. Além disso, um aumento na incidência de câncer de testículo e próstata, produção reduzida de esperma e até infertilidade são observados nos homens. Efeitos comuns para ambos os sexos são doenças metabólicas, como diabetes e obesidade (CUNHA et al., 2016). Estudos abordaram concentrações de hormônios encontradas em estações de tratamento de águas residuais na China, França, Alemanha, Itália, Coréia, Suécia e Estados Unidos, variando de 0,001 a 0,8 μ g.L⁻¹ (LUO et al., 2014). Além disso, o EE2 está presente em águas superficiais com concentração média de 0,35 μ g.L⁻¹ (HE et al., 2019).

A remoção de micropoluentes por processos de separação por membrana (PSM) é um tópico comumente pesquisado, especialmente quando são aplicados osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF), que são membranas capazes de reter partículas maiores que 10 e 100 Da, respectivamente (HARBERT et al., 2006; KIM et al., 2018). Essa aplicação é possível, pois a maioria dos micropoluentes possuem tamanhos de moléculas que variam de 200 a 400 Da (SUI et al., 2010). As membranas OI são barreiras não porosas, seu fluxo de permeado é naturalmente difusivo e são resistentes a uma ampla faixa de pH, altas temperaturas e a presença de produtos cáusticos. Portanto, podem ser aplicadas na dessalinização de água salobra e água do mar, tratamento de água, produção de água ultrapura, tratamento de água dura, indústria de alimentos, entre outros (HARBERT et al., 2006). A OI também pode ser usada em combinação com outros processos de separação, como microfiltração, ultrafiltração, destilação e pervaporação, aumentando sua eficácia (SAHAR et al., 2011; AL-RIFAI et al., 2011).

Acredita-se que as membranas de OI rejeitam os solutos dissolvidos por dois mecanismos: restrição da difusão do soluto através da membrana e interferência química e eletrostática no transporte dos solutos pela membrana (OZAKI et al., 2002; BELLONA et al., 2004). Os mecanismos de rejeição geralmente são influenciados pelo momento dipolo-dipolo, hidrofobicidade e o tamanho da molécula do composto (TAHERAN et al., 2016). Contudo,

103

devido a essas interações do soluto com a membrana, a rejeição diminui (OZAKI et al., 2002). A seletividade da membrana pode estar relacionada aos seguintes mecanismos: exclusão por tamanho, repulsão eletrostática, adsorção, difusão, interação soluto-soluto e *fouling* (BELLONA et al., 2004; RIZZO et al., 2019).

Um dos fenômenos que ocorre nos processos de filtração com membranas de OI é a polarização da concentração e está diretamente relacionada com as condições de escoamento e concentração da corrente de alimentação. Portanto, com o aumento do fluxo do permeado, devido ao aumento da pressão, as espécies retidas tendem a se posicionar próximo a superfície da membrana, o que resulta na queda do fluxo do permeado (BELLONA et al., 2004; HARBERT et al., 2006). Outro fenômeno que pode ocorrer e resulta na queda contínua do fluxo do permeado com o tempo é o *fouling* e normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto (HARBERT et al., 2006; LI et al., 2008). O fouling é um fenômeno que geralmente ocorre em membranas de OI, que pode ser físico, químico, biológico ou mesmo causado pela precipitação de sal. O fouling químico é causado pela adsorção de materiais orgânicos na superfície da membrana, esta que geralmente é sintetizada com materiais poliméricos como a poliamida, de propriedades hidrofóbica e iônicas. Essa adsorção química, causada pela presença de compostos orgânicos no fluxo de alimentação, modifica a estrutura interna das membranas, preenchendo seus espaços intermoleculares com componentes hidrofóbicos, reduzindo assim o efeito difusivo da água e facilitando a passagem de compostos com altos valores de Log Kow (LI et al., 2008). Esse fenômeno é abordado em diversos estudos que avaliam a eficiência de rejeição de compostos orgânicos por membranas de OI (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2009; LINARES et al., 2011; SADMANI et al., 2014; TAHERAN et al., 2016), o que se faz necessário um considerável esforço de pesquisa principalmente no entendimento desse mecanismo.

Um dos meios de estudar a modelagem dos mecanismos de bloqueio de poros é através dos parâmetros estimados pelos modelos de Hermia que analisam o comportamento do fluxo com o tempo. O modelo de Hermia consiste em quatro tipos básico de *fouling*: bloqueio completo, intermediário e padrão dos poros e a formação de torta. Os dois primeiros acontecem quando as gotas da emulsão são maiores que o tamanho dos poros e vão se acumulando umas nas outras formando uma monocamada ou selando a alguns poros, respectivamente. No bloqueio padrão, ocorre a adsorção do soluto nos poros, ou seja, as gotas da emulsão têm um tamanho muito menor que o poro da membrana, diminuindo seu diâmetro. A formação da torta ocorre pela deposição de gotas da emulsão na superfície da membrana, formando uma camada que dificulta ainda mais a filtração (HERMIA 1982; BRANDÃO et al., 2019). O modelo de

Hermia foi aplicado no estudo desenvolvido por Ochando-Pulido & Martínez-Ferez (2017) que avaliaram os mecanismos de *fouling* em uma membrana de OI na purificação de águas residuárias de moinhos de azeitonas.

Devido à complexidade dos sistemas de membrana, são realizadas pesquisas aplicando modelos matemáticos que descrevem a retenção de solutos por exclusão eletrostática, difusão de solutos e adsorção por membrana. A diminuição do fluxo de permeado também pode ser descrita por modelos matemáticos (PARK et al., 2019a,b), com a permeação de compostos orgânicos que reduzem a eficiência de remoção das membranas de NF e OI (LI et al. 2018). Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar os mecanismos, de rejeição e *fouling* quando soluções de EE2 em diferentes concentrações são alimentadas a um sistema *dead end* de OI em escala de bancada à 5 e 10 bar.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Reagentes e soluções

Utilizou-se o EE2 da Sigma-Aldrich com grau de pureza acima de 98%, bem como acetonitrila, metanol e acetato de etila com grau de CLAE da Tedia Brasil. A água ultrapura foi fornecida pelo aparelho Milli-Q, Millipore®. A Tabela 5-1 apresenta as propriedades físicoquímicas do EE2. O composto foi dissolvido em acetonitrila para uma solução estoque de 1000 µg.L⁻¹. Soluções de trabalho com concentrações específicas foram obtidas por diluições sucessivas da solução estoque.

Tabela 5-1: Estrutura	química e características	do 17a-etinilestradiol
-----------------------	---------------------------	------------------------

Nome (abreviação)	Massa molecular (g.mol ⁻¹)	Log Kow	pKa	Estrutura
17α- etinilestradiol (EE2)	296,2	3,7	~10,5	HO HO

5.2.2. Caracterização da membrana

Os valores de permeabilidade à água pura (PAP) associados à membrana foram determinados usando um sistema de membrana *dead end* em aço inoxidável. A PAP fornece uma indicação do fluxo máximo que pode ser alcançado com o uso da membrana avaliada e corresponde à inclinação do fluxo médio de água ultrapura através da membrana em função das pressões de alimentação (HARBERT et al., 2006).

O potencial zeta da membrana é a quantificação da carga elétrica na superfície da membrana e foi medido através do analisador Zeta Plus (Anton Paar) e o software At. O ângulo de contato da membrana é um índice de hidrofilicidade ou hidrofobicidade da superfície da membrana. Um ângulo de contato inferior a 90 ° indica hidrofilicidade, enquanto um ângulo de contato acima de 90 ° indica hidrofobicidade. O ângulo de contato estático das amostras de membrana seca foi medido em triplicata com água ultrapura usando um goniômetro Data Physics, modelo de analisador OCA-15 e o software SCA20 (Tabela 5-2).

Material	Fluxo* (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Permeabilidade em água pura (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar)	Rejeição** (%)	Potencial Zeta*** (mV)	Ângulo de contato (°)
Polyamide	93,7 ± 3.4	5,66 (±0.06)	$92,3 \pm 0.5$	-34	56,1

Table 5-2: Características da membrane TW30⁺

⁺Dow Film Tech membranas; ⁺⁺ Thin-film composição; ^{*}Medido em 20 bar; ^{**}Medido com uma solução de 2 g.L⁻ ¹ de NaCl; ^{***}Medido em pH = 7 com uma solução de 0,01 M KCl; Pressão máxima de operação: 41 bar; Faixa de pH: 2-11.

O instrumento de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (espectrômetro IRTRAN 4 FTIR com uma unidade de refletância total atenuada (ATR) de cristal ZnSe) foi usado para avaliar possíveis alterações na estrutura química da superfície da membrana. Cada experimento foi resultado de 120 varreduras coletadas na faixa de 4000 a 700 cm⁻¹ em uma resolução de 4 cm⁻¹.

5.2.3. Processo de Osmose Inversa

O processo de separação por membrana (PSM) usando membrana de osmose inversa (TW30-4040, poliamida, DowFilmetec) foi usado para remover o EE2 de uma solução aquosa em sistema *dead end* em escala de bancada. Metodologia detalhada no item 3.2.2. no Capítulo

3. Trabalhou-se com duas concentrações, uma baixa (5 μ g.L⁻¹) e outra alta (1000 μ g.L⁻¹) para avaliar os mecanismos de rejeição e *fouling* do EE2 com a membrana de OI. O pH se manteve neutro durante todos os experimentos e foi medido por meio de fitas de pH. No final do tratamento, dois frascos contendo 500 mL de permeado cada foram coletados para posterior análise em CLAE. O concentrado também foi coletado e analisado da mesma maneira. A recuperação de 60% foi mantida para todos os procedimentos nas pressões de 5 e 10 bar.

A Equação (5-1) mostra como a recuperação foi calculada, onde Rec (%), Qp e Q são taxas de recuperação, permeado de fluxo e fluxo de entrada, respectivamente (JUDD & JEFFERSON, 2003).

$$\operatorname{Rec} = \frac{\operatorname{Qp}}{\operatorname{o}} \times 100 \tag{5-1}$$

Gráficos de fluxo (J) x tempo (t) foram plotados para todos os processos realizados. A Equação (5-2) foi utilizada para obter J, sendo a área de filtração efetiva igual a 86,5 cm² (HARBERT et al., 2006).

$$J = \frac{V(L)}{A(m^2) x t(h)}$$
(5-2)

A propriedade seletiva da membrana é normalmente quantificada como a eficiência da rejeição do soluto (%) no fluxo do permeado, demonstrada na Equação (5-3), onde Cf é a concentração de alimentação do soluto e Cp, a concentração de soluto no fluxo do permeado (JUDD & JEFFERSON, 2003). As eficiências de rejeição foram avaliadas com as soluções de NaCl e EE2.

Eficiência de rejeição = $1 - \frac{Cp}{Cf} \times 100$ (5-3)

Os fluxos volumétricos de permeado ($L.m^{-2}.h^{-1}$) para OI foram calculados usando a Equação (5-4), onde Am é a área efetiva da membrana; ΔVp é o volume de permeado coletado e Δt é o tempo de coleta.

$$JRO = \frac{\Delta Vp}{Am \times \Delta t}$$
(5-4)

A normalização do fluxo a 25 ° C foi realizada por meio de um fator de correção da viscosidade do fluido aplicado à Equação (5-2), conforme apresentado na Equação (5-5), onde J(25°*C*) é o fluxo de permeado normalizado em 25°C; $\mu(T)$ é a viscosidade da água na temperature do processo e $\mu(25°C)$ é a viscosidade da água em 25°C.

$$J(25^{\circ}C) = \frac{\Delta Vp}{Am \times \Delta t} \times \frac{\mu(T)}{\mu(25^{\circ}C)}$$
(5-5)

O balanço de massa de cada composto analisado nos fluxos de alimentação, permeado e concentrado é dado pela Equação (5-6), onde CF, CP e CC são concentrações nos fluxos de

$$(CF \times VF) = (CP \times VP) + (CC \times VC)$$
(5-6)

De acordo com o modelo simplificado de resistência em série, a resistência total à filtração pode ser dividida em resistência à membrana (RM) e resistência à incrustação (Rf). RM foi determinado pela Equação (5-7), onde K é a PAP da membrana em cada teste. Foi obtido a partir da razão entre o fluxo de permeado normalizado de água pura (Jw) e as pressões aplicadas (Δ P) nas linearizações de 5, 10, 15 e 20 bar.

$$RM = \frac{1}{K \times \mu (25^{\circ}C)}$$
(5-7)

Rf foi calculado com base no fluxo do permeado da amostra normalizado (Jsd) obtido próximo ao final de cada experimento (equação (5-8)), onde $(\Delta P - \Delta \pi)$ é a pressão efetiva, isto é, a diferença entre a pressão aplicada e a pressão osmótica que ocorre na direção oposta. Essa resistência inclui polarização da concentração (PC), adsorção de componentes na superfície da membrana e descamação.

$$Rf = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(25^{\circ}C) \times Jsd} - R_{M}$$
(5-8)

A diferença de pressão osmótica foi calculada usando a equação de Van't Hoff, conforme demonstrado na Equação (5-9), onde R é a constante universal dos gases; T é a temperatura de permeação em Kelvin; e a soma da diferença da concentração molar das principais espécies dissolvidas que estão presentes no concentrado (Cc) e no permeado (Cp) na recuperação. $\Delta \pi = \sum_{i=0}^{n} (\pi(Cc) - \pi(Cp)) \times R \times T$ (5-9)

O declínio total do fluxo (DF) foi calculado de acordo com a Equação (5-10), onde Jwi é o fluxo de permeado normalizado de água pura no início do experimento; Jsd é o fluxo final de permeado normalizado da amostra.

$$DF = \frac{(Jwi - Jsd)}{Jwi}$$
(5-10)

O declínio do fluxo pode ser atribuído à polarização da concentração (PC) e *fouling* (F). O declínio do fluxo devido à PC foi obtido usando a Equação (5-11), onde Jpc é o fluxo volumétrico de água após a permeação da solução EE2 (Jwf) e Jsd é o fluxo final do permeado normalizado da amostra (Jf).

$$PC = \frac{(Jpc - Jsd)}{Jwi}$$
(5-11)

O declínio do fluxo devido ao *fouling* foi obtido usando a Equação (5-12), onde Jwi é o fluxo de permeado normalizado de água pura no início do experimento; Jpc é o fluxo volumétrico de água após a permeação da solução EE2.

$$F = \frac{(Jwi - Jpc)}{Jwi}$$
(5-12)

O modelo de Hermia foi utilizado para elucidar o fenômeno *fouling* (HERMIA 1982; YUAN et al., 2002). Ao adicionar o modelo de erosão da torta, a lei de Hermia pode ser adaptada ao modo de filtragem de fluxo *dead-end*, de acordo com a Tabela 5-3.

Lei	Esquemas	Equação linearizada	Número da equação
Modelo bloqueio completo		$-\ln\left(\frac{J0}{J}\right) - 1 = kt$	5-13
Modelo bloqueio padrão		$\frac{J0}{J} - 1 = kt$	5-14
Modelo bloqueio intermediário	nt	$\sqrt{\frac{J0}{J}} - 1 = kt$	5-15
Modelo de bloqueio com torta		$\left(\frac{J0}{J}\right)^2 - 1 = kt$	5-16

Tabela 5-3: Leis de filtragem de bloqueio (adaptado de Srisurichan et al., 2006)

Nos modelos acima, J e J0 são os fluxos em um tempo qualquer e no tempo inicial, k é o coeficiente de transferência de massa e t é o tempo do experimento.

5.2.4. Teste de Adsorção

A metodologia completa do teste de adsorção pode ser visualizada no item 3.2.4. no Capítulo 3. Foram utilizadas concentrações de 5 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ EE2 em água ultrapura. A quantidade de EE2 adsorvida durante esses testes foi calculada de acordo com a Equação (5-17), onde Qad é a quantidade de EE2 adsorvida por área da membrana durante os testes, C0 é a concentração de EE2 antes do teste, C é a após o teste, V é o volume da solução e A é a área efetiva da membrana (Kimura et al. 2003).

$$Qad = \frac{(C0-C)x V}{A}$$
(5-17)
5.2.5. Métodos Analíticos

A metodologia completa da CLAE/UV pode ser visualizada no item 3.2.5. no Capítulo 3. A recuperação do EE2 foi de 87%, a linearidade ficou acima de 0,99 e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram 9,2 e 200 ng.L⁻¹, respectivamente.

As concentrações do composto EE2, bem como LD e LQ para todas as etapas do método analítico, foram determinadas pela equação (5-18), onde Re é a resposta do equipamento (concentração da amostra ressuspensa), Vres é o volume ressuspenso e Vext é o volume de extração.

$$[EE2] = \frac{\text{Re x Vres}}{\text{Vext}}$$
(5-18)

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Caracterização da membrana TW30

O potencial zeta analisa a carga superficial da membrana em relação à variação de pH do meio. Portanto, observou-se na Figura 5-1 que a membrana utilizada apresentou carga negativa em praticamente toda a variação de pH.

Em todas as experiências realizadas nesse estudo a membrana esteve carregada negativamente, pois o pH das soluções utilizadas ficou em torno de 7,0. A Figura 5-1 apresenta a variação do potencial zeta em função do pH nas amostras estudadas.



Figura 5-1: Potencial zeta da membrana nova e das membranas após a permeação das soluções nas duas concentrações estudadas de EE2.

As soluções de EE2 tratadas apresentaram pH variando de 5,1 a 7,0 e nessa faixa de pH a membrana está carregada negativamente (Figura 5-1). Portanto, não houve repulsão e nem atração pela membrana, visto que a molécula de EE2 se encontrava em sua forma neutra no pH da solução permeada.

Com a presença do EE2 na membrana após a permeação das soluções em um sistema *dead-end* foi possível observar um aumento no potencial zeta no pH igual a 7, ao comparar os perfis das membranas usadas com o perfil descrito pela membrana nova (Figura 5-1). Vale ressaltar que a mudança foi maior na membrana após permeação da concentração maior de EE2 (1000 µg.L⁻¹). Segundo Park et al. (2019b) um baixo valor de potencial zeta na superfície da membrana pode ser o resultado de uma formação de *fouling* menos intensa e um menor declínio de fluxo em comparação com uma membrana de maior potencial zeta superficial (por exemplo, SW30 com -12 mV). Ou seja, nesse estudo observou-se um declínio do fluxo (Figura 5-4) e o aumento do potencial zeta (de -34 mV para -15 mV) em virtude da formação de *fouling* que pode ser comprovada. De acordo com Schäfer (2005) um potencial zeta baixo supostamente é mais eficiente para reduzir o *fouling* em membranas. Além disso, o ponto isoelétrico que indica a igualdade entre as cargas positivas e negativas, onde a rejeição da membrana é mínima (OLIVEIRA 2013), apresentou uma ligeira mudança.

De acordo com o ângulo de contato, a membrana é hidrofílica e, com isso, espera-se que a rejeição de compostos neutro hidrofóbicos seja elevada.

A Figura 5-2 apresenta os espectros de FTIR obtidos em uma nova membrana, nas membranas após a filtração de ambas as soluções (5 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ de EE2) e para EE2 puro em intervalos específicos de número de onda.



Figura 5-2: Comparação entre os espectros de FTIR obtidos para as membranas após a filtração de cada solução, para EE2 puro e para uma nova membrana. **a**. Espectros com faixa de número de onda de 4000-500 cm⁻¹. **b**. Espectros com faixa de número de onda de 1700-500 cm⁻¹.

Os espectros do composto EE2 apresentaram uma banda a 3300 cm⁻¹ devido à vibração do grupo \equiv C-H. As bandas em 3218 e 2922 cm⁻¹ se assemelham aos grupos hidroxila e a vibração assimétrica de alongamento do grupo –CH₂, respectivamente. As bandas vibracionais que aparecem em 1598 e 1477 cm⁻¹ são atribuídas à vibração de alongamento da ligação C = C aromática (BORTHAKUR et al., 2018).

Os espectros da camada seletiva da membrana nova de poliamida mostram bandas características de alongamento C=O (amida I), flexão no plano NH (amida II) e alongamento C=O (amida I) ligado ao hidrogênio, que corresponde aos picos em 1660, 1540, 1610 cm⁻¹, respectivamente (LIU et al. 2019). A Figura 5-2a mostra um aumento no número de grupos hidroxila na membrana após a filtração da solução de 1000 μ g.L⁻¹, que possivelmente vem do composto EE2 adsorvido. A banda de absorção que aparece em 3218 cm⁻¹, por exemplo, corresponde a uma vibração de estiramento -OH (BORTHAKUR et al., 2018).

Pode ser observado na Figura 5-2b que os perfis da membrana analisados após a permeação da solução de 5 μ g.L⁻¹ EE2 são comparáveis ao da nova membrana, uma vez que ambos os espectros estão sobrepostos. Portanto, a integridade da camada de membrana seletiva foi mantida. Por outro lado, o espectro da membrana após a filtração da solução de 1000 μ g.L⁻¹ EE2 é muito diferente quando comparado ao espectro da membrana nova. A transmitância aumentou e algumas bandas desapareceram, principalmente as do final, que são as relacionadas aos anéis aromáticos.

5.3.2. Rejeição do EE2

A Figura 5-3 ilustra as eficiências de rejeição para soluções de 5 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ EE2 pela membrana TW30 a 5 e 10 bar. Além disso, apresenta as concentrações de EE2 nas correntes de alimentação e de permeado em cada teste.



Figura 5-3: Eficiências de rejeição das soluções de EE2 pela membrana TW30 a 5 e 10 bar de pressão e as concentrações de EE2 nas correntes de alimentação e permeado. **a**. Corrente de alimentação da solução 5 μg.L⁻¹ EE2, aproximadamente. **b**. Corrente de alimentação da solução de 1000 μg.L⁻¹ EE2, aproximadamente.

Para a solução de 5 μ g.L⁻¹ EE2 na corrente de alimentação, as concentrações de EE2 nas correntes de concentrado nas pressões a 5 e 10 bar foram 7,6 e 9,4 μ g.L⁻¹, respectivamente. Para solução de 1000 μ g.L⁻¹ na corrente de alimentação, os resultados da corrente de concentrado foram 2288 e 1865 μ g.L⁻¹ em operações a 5 e 10 bar, respectivamente. A corrente de permeado apresentou EE2 em todas as condições testadas o que corrobora com o estudo desenvolvido por Kimura et al. (2003) que utilizaram concentrações de 100 μ g.L⁻¹ de CDEs com alto peso molecular na alimentação e tais compostos foram detectados na corrente de permeado da OI,

embora em concentrações muito baixas. Além disso, observaram que a rejeição diminuiu quando foram permeadas soluções de 0,1 µg.L⁻¹ de alguns compostos.

As eficiências de rejeição variaram de 90% a 98%, sendo que o melhor resultado foi obtido no fluxo de alimentação na menor concentração de EE2 (Figura 5-3a). Esse resultado corrobora com o apresentado por Linares et al. (2011) que apresentaram um percentual de rejeição de EE2 superior a 99% pela membrana BWRO (poliamida aromática) e com Snyder et al. (2007) que estudaram a rejeição de hormônios esteróides como estrona (E1), estriol (E3) e EE2 e obtiveram 99% de remoção no permeado da OI. Vale ressaltar que existem muitas maneiras de explicar o mecanismo de rejeição pela membrana. Yangali-Quitanilla et al. (2009) relataram que compostos neutros hidrofóbicos são comumente rejeitados pelo mecanismo de exclusão de tamanho. Além disso, nesse estudo as soluções de EE2 permaneceram na faixa de 5,1-7,0 de pH, com isso não houve dissociação do EE2. Portanto, a repulsão eletrostática entre EE2 e a superfície da membrana não afetou no mecanismo de rejeição de EE2 (YANGALI-QUITANILLA et al., 2009).

Neste estudo, o mecanismo de rejeição de EE2 pela membrana TW30 foi a exclusão por tamanho para quase todas as condições experimentais estudadas, exceto na maior concentração de EE2 à 5 e 10 bar, que foi também pelo mecanismo de adsorção de 7 e 32 mg.m⁻², respectivamente. Segundo Lee et al. (2008) os micropoluentes como hormônios poderiam ser bem removidos por mecanismos de exclusão de tamanho e adsorção pelas membranas de NF e OI. Schaefer et al. (2002) observaram o mesmo acontecimento e concluíram que os mecanismos de rejeição de pequenos compostos por membranas "apertadas" são exclusão por tamanho e adsorção. Além disso, Yangali-Quitanilla et al. (2009) observaram que os compostos orgânicos neutros hidrofóbicos podem ser adsorvidos pelas membranas devido a log Kow, ligação de hidrogênio ou log D.

De acordo com o balanço de massa (Apêndice 5) a amostra com 1000 μ g.L⁻¹ EE2 permeada à 10 bar, 1,8 L de solução de alimentação corresponde a uma massa de, aproximadamente, 1800 μ g. Na corrente de permeado, observou-se que 1,0 L apresenta 30 μ g de EE2 e 0,8 L de solução concentrada apresenta 1492 μ g de EE2. Portanto, 278 μ g de EE2 devem ter sido adsorvidos pela membrana, o que corresponde a cerca de 32 mg.m⁻². A literatura relata uma adsorção média de 19 mg.m⁻² para materiais poliméricos (SCHAFER et al., 2006). Nas amostras com 5 μ g.L⁻¹ EE2, a rejeição diminui em pressões mais altas. Esse fato foi relatado por Semião e Schafer (2011) que estudaram como a adsorção e retenção de hormônios são afetadas pelos parâmetros operacionais. Os autores usaram uma concentração muito baixa de hormônios (0,1 μ g.L⁻¹) e concluíram que a adsorção é conduzida pela concentração inicial da solução próxima à superfície da membrana. Observaram também que, quando a pressão operacional aumenta, o fluxo através da membrana também aumenta e, portanto, a massa hormonal adsorvida na superfície da membrana aumenta, reduzindo sua retenção.

A Figura 5-4 mostra a variação do fluxo de permeado ao longo do tempo operacional para filtrações de ambas as soluções EE2, bem como o fluxo de permeado de água ultrapura, na membrana a 5 e 10 bar.



Figura 5-4: Fluxos do permeado ao longo do tempo das soluções de EE2 e da água ultrapura em (a) 5 bar e (b) 10 bar.

Conforme mostrado na Figura 5-4, o tempo de permeação das soluções é influenciado pela concentração. Portanto, o fluxo do permeado da solução de 5 μ g.L⁻¹ EE2 é maior que o da solução de 1000 μ g.L⁻¹ EE2 em ambas as pressões operacionais, indicando a ocorrência de possíveis interações do EE2 com a membrana. Além disso, o fluxo do permeado da solução com maior concentração de EE2 em ambas as pressões apresentou um ligeiro declínio no início da filtração, enquanto que o fluxo do permeado da solução de menor concentração foi mais estável durante o período de filtração. Esse fenômeno pode ser explicado pela polarização da concentração que ocorre no início do processo (Tabela 5-5).

5.3.3. Adsorção do EE2 pela membrana

As concentrações de EE2 (C) após o teste de adsorção foram comparadas às concentrações iniciais (Co) em cada frasco. Os valores normalizados de C/C0 para a membrana TW30 são apresentados na Tabela 5-4.

	Controle	Co	С		Qad
	(µg.L ⁻¹)	$(\mu g.L^{-1})$	(µg.L ⁻¹)	C/Co	(mg.m ⁻²)
Solução					
5 μg.L ⁻¹	$5,0\pm0,1$	$5{,}0\pm0{,}3$	$2,1\pm0,2$	0,4	0,1
Solução					
1000 µg.L ⁻¹	$1000,0\pm0,1$	$1000,0\pm50$	$700,0\pm40$	0,7	11

Tabela 5-4: Ensaio de adsorção com EE2 em água ultrapura a 25 ° C

Qad: massa de EE2 adsorvida por área da membrana durante os testes

Os resultados indicam uma adsorção de EE2 na superfície da membrana de 0,1 mg.m⁻² para a solução com menor concentração e de 11 mg.m⁻² para a de maior concentração. Portanto, o EE2 apresentou interação por contato com a membrana em sistemas com agitação além dos que utilizam pressão como força motriz. Kimura et al. (2003) concluíram que a adsorção de compostos hidrofóbicos na membrana era significativa, especialmente quando os compostos eram eletrostaticamente neutros. A sorção de micropoluentes no material da membrana também foi estudada por Semião e Shafer (2011), mostrando que a adsorção é limitada pela concentração da fase líquida dos micropoluentes.

Comerton et al. (2007) estudaram a adsorção de 22 micropoluentes, incluindo EE2, em água ultrapura por membranas OI. Eles concluíram que a adsorção aumenta com a diminuição

da solubilidade do composto em água e com o aumento da hidrofobicidade, representada por log Kow.

5.3.4. Avaliação dos modelos de filtração

Amostras de EE2 em duas concentrações foram permeadas em um sistema *dead-end* com o intuito de avaliar o mecanismo de rejeição e também como o fluxo do permeado é influenciado pelos fenômenos que ocorrem nos sistemas de separação por membranas de OI, como concentração da polarização e *fouling* (Tabela 5-5).

	Tabela 5-5: Fluxos de água e do permeado e os tipos de declínio do fluxo devido à filtração de soluções com diferentes concentrações de
EE2	a 5 e 10 bar (20 ° C; pH = 7)

		Tipos de declínio do fluxo (%)										
P (bar)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	Ji ^a (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jf ^b (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jwi ^c (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jwf ^d (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (L.m ⁻² . h ⁻¹ bar ⁻¹)	Total	Fouling	PCe	Resistência membrana (10 ¹² m ⁻¹)	Resistência ao <i>fouling</i> (10 ¹² m ⁻¹)	R (%)
5	5	28,0	24,3	28,1	23,7	5,6	13,3	15,6	-2,3	71,2	11,0	98
	1000	26,1	21,1	29,4	29,8	5,7	28,2	-1,4	29,6	70,2	21,1	90
10	5	59,2	55,9	58,5	58,5	5,6	4,6	0,1	4,5	71,2	0,4	90
	1000	57,5	50,5	67,2	65,5	5,7	24,9	2,6	22,3	70,2	7,8	97

P: pressão; C₀: concentração inicial; ^aFluxo inicial do efluente no permeado; ^bFluxo final do efluente no permeado; ^cFluxo da água no permeado antes da permeação da amostra; ^dFluxo da água após a permeação da amostra; ^ePolarização de concentração; k: Permeabilidade; R: rejeição

Como mencionado anteriormente, Semião e Shafer (2011) relatam que a adsorção é conduzida pela concentração inicial da solução próxima à superfície da membrana, enquanto que a retenção foi conduzida pelo módulo de polarização inicial. À 5 bar, a solução de alimentação com maior concentração de EE2 gerou maior polarização da concentração próxima à superfície da membrana, resultando em diminuição da rejeição e não houve *fouling* (Tabela 5-5), porém ocorreu adsorção de 7 mg.m⁻² na superfície da membrana. No entanto, o mesmo não ocorreu a 10 bar, onde foram observados *fouling* junto com a polarização da concentração para a solução com maior concentração de EE2. Portanto, neste caso, a rejeição foi alta e não houve muita dessorção de soluto no lado do permeado da membrana (COMERTON et al., 2007) (Tabela 5-5). Houve uma adsorção de EE2 de 32 mg.m⁻² na superfície da membrana.

Nos casos em que a rejeição foi maior (Tabela 5-5), ocorreu o fenômeno *fouling*, uma vez que, segundo Linares et al. (2011), uma membrana com *fouling* tende a apresentar maior rejeição de compostos neutros hidrofóbicos devido ao aumento da hidrofilicidade induzida pela camada incrustante.

A Tabela 5-5 mostra que as filtrações a 10 bar para ambas as soluções têm uma resistência ao *fouling* menor do que as em 5 bar, devido ao seu maior fluxo inicial de permeado (57,5 L.m⁻².h⁻¹), pois quanto maior o fluxo maior a ocorrência de *fouling* e com isso a resistência ao *fouling* diminui (PARK et al., 2019b). Além disso, na filtração à 5 bar com menor concentração na corrente de alimentação, houve formação de *fouling* e redução da resistência ao *fouling* quando comparada à corrente de alimentação com maior concentração, que apresentou maior resistência ao *fouling* (PARK et al., 2019a). Esse aumento da resistência ao *fouling* com o aumento da concentração também pode ser observado nos testes à 10 bar.

A Tabela 5-6 resume os valores de K, J0 e \mathbb{R}^2 para todas as condições de filtragem, onde foram aplicados o modelo de Hermia aos processos avaliados. Os valores mais altos de \mathbb{R}^2 indicam uma melhor adaptação dos dados experimentais observados ao modelo correspondente. Os melhores modelos de ajuste foram os de filtragem de bloqueio padrão e os de filtragem de bloqueio com torta em todas as condições testadas. Como esperado, para a solução de alimentação com maior concentração de EE2, a filtração de bloqueio padrão e a formação de torta desempenham um papel importante na descrição do fenômeno polarização de concentração e em seguida o *fouling*, sugerindo mais uma vez que a deposição de EE2 na superfície da membrana é a principal causa do declínio do fluxo ao longo do tempo (Figura 5-5 e Tabelas 5-5 e 5-6).

							Mode	el					
		Filtr	ação bloq completo	ueio	Filtra	ção bloq padrão	ueio	Filtra inte	ção bloq ermediár	ueio io	Filt	ração co torta	m
P (bar)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²
5	UP	33,50	0,002	0,61	35,50	0,0022	0,63	35,50	0,0011	0,62	35,50	0,0050	0,64
5	5 1000	28,00 26,12	0,0002 0,0002	0,85 0,93	33,50 26,12	0,0003 0,0002	0,90 0,94	33,50 26,12	0,0001 0,0001	0,89 0,93	33,50 26,12	0,0008 0,0005	0,90 0,94
10	5 1000	59,20 57,51	0,0003 0,0003	0,98 0,93	59,20 57,51	0,0003 0,0003	0,98 0,94	59,20 57,51	0,0002 0,0002	0,98 0,93	59,20 57,51	0,0006 0,0007	0,98 0,94

Tabela 5-6: Modelo de Hermia para descrever o mecanismo *fouling* (valores K, J0 e R²)

UP: água ultrapura

O modelo de Hermia aplicado a este estudo refletiu com sucesso esses mecanismos de *fouling*. Portanto, mostrou que ocorreu adsorção do soluto pela membrana, ou seja, o composto foi capaz de difundir na membrana através da filtração de bloqueio padrão. A formação da torta ocorreu pela deposição do composto na superfície da membrana, formando uma camada que dificulta ainda mais a filtração (BRANDÃO et al., 2019).

5.4. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a interação soluto-membrana e o declínio do fluxo quando soluções de EE2 em concentrações tipicamente encontradas no ambiente (na faixa de µg.L-1) são permeadas em um sistema dead-end em escala de bancada a 5 e 10 bar. Além disso, avaliou a adsorção de EE2 pela superfície da membrana e o mecanismo de fouling pelo modelo de Hermia. Os espectros de FTIR mostraram um aumento nos grupos hidroxila na superfície da membrana após a filtração da solução de 1000 µg.L⁻¹ EE2, que é possivelmente do composto EE2. A eficiência de rejeição para as soluções variou de 90% a 98%, onde os maiores valores foram obtidos para a solução de alimentação com menor concentração de EE2. O mecanismo de rejeição do EE2 pela membrana TW30 foi a exclusão por tamanho em quase todas as condições experimentais estudadas, exceto pela maior concentração de EE2 permeada à 5 e 10 bar, que de acordo com o balanço de massa foi removida por adsorção em 7 e 32 mg.m⁻², respectivamente. A diferença pode ser explicada pelo fato de que pressões mais altas aumentam o fluxo através da membrana e, portanto, também aumentam a massa de hormônio adsorvida. No teste de adsorção, o EE2 adsorvido na superfície da membrana foi de 0,1 mg.m⁻² para a solução de menor concentração e 11 mg.m⁻² para a mais alta. Além disso, a polarização da concentração influenciou também na rejeição de EE2, pois nas permeações à 5 bar, a solução com maior concentração gerou as maiores polarizações de concentração, resultando em menor eficiência de rejeição. No entanto, o mesmo não foi observado para as soluções filtradas a 10 bar, onde o fenômeno *fouling* foi observado juntamente com a polarização da concentração para a solução de 1000 µg.L⁻¹ EE2. Portanto, a rejeição foi alta e não houve muita dessorção de EE2 no lado permeado da membrana. O modelo de Hermia demonstrou que os processos observados neste estudo se encaixavam melhor na filtragem de bloqueio padrão e nos modelos de filtragem de torta para descrever o mecanismo de *fouling*.

Capítulo 6. Tratamento de soluções aquosas contendo Bisfenol-a (BPA) e 17 α etinilestradiol (EE2) por osmose inversa (OI) e UV/H₂O₂ combinados: avaliação da atividade estrogênica

Em uma matriz ambiental há a presença de diversos compostos orgânicos interagindo entre si em concentrações baixas. Portanto, houve a necessidade do estudo da remoção do BPA e EE2 pelos tratamentos abordados nessa tese, contudo eles foram utilizados em combinação e em condições amenas. Primeiramente, a separação por OI foi aplicada e em seguida para tratar o permeado e o concentrado foi utilizado o processo de UV/H₂O₂. A redução da atividade estrogênica foi avaliada.

O artigo referente a este capitulo encontra-se em processo de submissão e pode ser visualizado no Anexo 4.

6.1.INTRODUÇÃO

Os compostos desreguladores endócrinos (CDEs) são considerados contaminantes ambientais emergentes e podem interferir na função normal do sistema endócrino de seres humanos e animais, imitando ou antagonizando o efeito de hormônios endógenos, interrompendo a síntese e o metabolismo de hormônios endógenos e perturbando a síntese de receptores hormonais específicos (SILVA et al., 2012; YÜKSEL et al., 2013; JOSEPH et al., 2013). Entre os CDEs mais utilizados, o bisfenol-A (BPA) e o 17 α -etinilestradiol (EE2) são altamente tóxicos e amplamente utilizados no cotidiano das pessoas. Além disso, eles também têm relevância significativa na maioria das pesquisas sobre tratamento de água (HE et al., 2019).

O BPA é um plastificante utilizado como intermediário na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi, como estabilizante ou antioxidante na fabricação de cloretos de polivinila (PVC) e retardantes de chama (STAPLES et al., 1998). Vários estudos mostram que o BPA pode afetar a saúde animal e humana, causando distúrbios na função dos hormônios sexuais, insulina, leptina, adiponectina ou tiroxina (MICHALOWICZ, 2014; CÉDAT et al., 2016). Dentre os hormônios, o EE2 é um esteróide sintético, usado como contraceptivo e está presente nos excrementos de humanos e animais, podendo representar riscos sérios a saúde, mesmo em baixas concentrações como ng.L⁻¹. Os riscos, particularmente para a população aquática, podem incluir a síntese e secreção de vitelogenina (uma proteína específica para a fêmea) em peixes machos, desenvolvimento de características intersexuais e/ou falha no desenvolvimento de características secundárias normais, que induzirão alterações na reprodução (SILVA et al., 2012; CÉDAT et al., 2016). Embora com os níveis ambientais detectados geralmente baixos nas águas (de ng.L⁻¹ a μg.L⁻¹), o BPA e o EE2 são bastante recalcitrantes à degradação e podem se acumular no meio ambiente (LUI et al., 2014; HE et al., 2019).

Todos os anos toneladas de BPA e EE2 são produzidas em todo o mundo e, devido à sua degradação incompleta na estação de tratamento de águas residuais (ETAR), esses micropoluentes estão presentes nas águas superficiais com concentrações de 56 e 0,35 μ g.L⁻¹, respectivamente (HE et al., 2019).

A remoção de BPA e EE2 é geralmente ineficiente pelo tratamento convencional da água (CHEN et al. 2018), portanto, é necessário aplicar tratamentos avançados, que podem ser usados sozinhos ou combinados, como nanofiltração, osmose inversa, processos oxidativos

avançados, ozônio, carvão ativado, biorreator de membrana (BRM) e outros (NIKFAR et al., 2016; HAI et al., 2016; ZANETTE et al. 2018).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm alto potencial de remoção de CDEs das águas superficiais e residuárias (SHARMA et al., 2015). A ativação do H_2O_2 ocorre na presença de radiação UV-C com a geração de radicais hidroxila não seletivos altamente reativos (HO·) (MARK et al., 1990; OLMEZ-HANCI et al., 2015). Este tratamento recebeu grande atenção como sendo uma alternativa aos métodos convencionais para remoção de compostos orgânicos em águas contaminadas (JAMES et al., 2014; REN et al., 2019). Alguns estudos analíticos mostram que o tratamento com UV/H₂O₂ degrada os contaminantes em baixa concentração após uma reação de primeira ordem para CDEs (r = kC) (CHEN et al., 2007).

A possibilidade de combinar POA com processos com membranas atraiu bastante atenção, pois a concentração dos contaminantes no concentrado da membrana seria maior do que dos efluentes brutos (MIRALLES-CUEVAS et al., 2014). E também, por outro motivo que é a redução dos custos com energia (JAMES et al., 2014).

Os processos de separação por membrana (PSM), como nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), produzem água para reutilização (RACAR et al., 2017) e um concentrado (MIRALLES-CUEVAS et al., 2014). Além disso, são operados a uma pressão relativamente alta em comparação com as membranas MF e UF (MUNIRASU et al., 2016). Uma desvantagem significativa do uso da OI para fins de recuperação é a necessidade de descartar os concentrados da OI. Esses concentrados contêm uma alta concentração de micropoluentes (JUSTO et al., 2013). Os concentrados podem ser descarregados no oceano ou nas águas superficiais, portanto devem ser tratados para minimizar seus impactos ambientais (MIRALLES-CUEVAS et al., 2013). Tratamentos avançados estão sendo cada vez mais utilizados nas estações de tratamento de água e esgoto, visando a reutilização com alto nível de pureza. Todavia são influenciados pelas propriedades físico-químicas dos compostos, pelas propriedades da membrana e pelas características da água de alimentação (COMERTON et al., 2007; MIRALLES -CUEVAS et al., 2014). POA, como UV/H2O2, ozonização, processo com Fenton e oxidação eletroquímica, foram aplicados para tratar o concentrado da OI (PEREZ-GONZALEZ et al., 2012). James et al. (2014) estudaram a degradação em baixas concentrações $(\mu g.L^{-1})$ de EE2 por membranas OI combinado com UV/H₂O₂. Os resultados mostraram que o EE2 foi facilmente degradado (> 99%). Chen et al. (2007) estudaram a utilização da radiação UV juntamente com 10000 µg.L⁻¹ de H₂O₂ com o objetivo de reduzir a atividade estrogênica in vitro de uma mistura de CDEs (estradiol, EE2, BPA e nonilfenol). Os resultados mostraram que as taxas de redução foram menores do que as observadas com os compostos únicos. Segundo

Bhandari et al. (2015) o BPA tem um efeito sinérgico com o EE2. Os autores observaram uma redução significativa na taxa de fertilização da prole em duas gerações posteriores dos peixes medaka (*Oryzias latipes*) quando 100 μ g.L⁻¹ de BPA foram analisados juntamente com 0,05 μ g.L⁻¹ de EE2, bem como uma redução da sobrevivência embrionária na prole três gerações depois.

O objetivo deste estudo foi utilizar a membrana de OI combinada com UV/H₂O₂ para o tratamento de água contendo uma mistura de BPA e EE2. UV/H₂O₂ foi usado para diminuir a concentração de BPA e EE2 no permeado e no concentrado. Foram utilizadas águas ultrapuras com 10 μ g.L⁻¹ de uma mistura de BPA e EE2. Essa concentração é próxima da real em matrizes aquosas. O reator de UV/ H₂O₂ foi operado em condições amenas (dose UV de 48,96 kJ.m⁻²; em duas condições: 100 e 1000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂). O ensaio YES *in vitro* foi utilizado para avaliar a redução da atividade estrogênica nas soluções de BPA e EE2 após os tratamentos combinados.

6.2.MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1. Químicos

BPA, pureza > 99% e EE2, pureza > 98%, foram adquiridos à Sigma-Aldrich. A Tabela 6-1 mostra as propriedades físico-químicas do BPA e EE2. Ambos os compostos foram dissolvidos separadamente em acetonitrila para produzir soluções estoque de 1000 µg.L⁻¹. A solução de 17β-estradiol (E2), pureza a 98%, foi preparada a 100000 µg.L⁻¹ em etanol e armazenada a 4 °C e todos os constituintes do meio foram adquiridos da Sigma-Aldrich; -Dgalactopiranósido clorofenolrado (CPRG) e HCl P.A. foram adquiridos à Merck; Acetonitrila, etanol, acetona, metanol e acetato de etila com grau de HPLC foram adquiridos da Tedia Brasil; O peróxido de hidrogênio, H₂O₂ foi adquirido da Sumatex Brasil e a água ultrapura fornecida pelo aparelho Milli-Q, Millipore®. Solução estoque de H₂O₂ de 50000 µg.L⁻¹ foi obtida por diluição em água ultrapura. As soluções de trabalho da concentração desejada foram obtidas por diluições sucessivas da solução estoque.

Nome	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Log Kow	pKa	Estrutura
Bisfenol A (BPA)	228,1	3,3	9,6-10,2	но-СН3 I СН3 СН3
17α- Etinilestradiol (EE2)	296,2	3,7	~10,5	HOH

 Tabela 6-1: Estrutura química e características do BPA e EE2

6.2.2. Osmose inversa e caracterização

Processo de separação por membrana (PSM) usando membranas de osmose inversa (TW30-4040, poliamida, DowFilmetec) em escala de bancada foi empregado neste trabalho para remover os compostos BPA e EE2. Metodologia detalhada no item 3.2.3. no Capítulo 3. Os valores de permeabilidade à água pura (PAP) associados a cada membrana foram determinados usando um sistema dead end de separação em aço inoxidável (Tabela 6-2).

O Potencial zeta da membrana fornece uma quantificação da carga elétrica da superfície da membrana e foi medido usando um analisador Zeta Plus (Anton Paar) e o software At. O ângulo de contato da membrana é um índice da hidrofilicidade ou hidrofobicidade da superfície. O ângulo de contato estático das amostras de membrana seca foi medido em triplicata com água ultrapura, utilizando um goniômetro Data Physics, modelo analisador OCA-15 e utilizando o software SCA20 (Tabela 6-2).

Tabe	ela 0-2: Carac	cierísticas da i	nembrana 1 w 30 ⁺			
	Material	Fluxo* (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Permeabilidade em água pura (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar)	Rejeição (%)	Potencial zeta** (mV)	Ângulo de contato (°)
_	Poliamida TFC	121 ± 7,2	6,5 ±1,2	$92,\!3\pm0,\!6$	-34	56,1
+ Dor	. EilmTach man	henne				

Tabela 6-2: Característica:	s da membrana TW30 ⁻
-----------------------------	---------------------------------

Dow FilmTech membranas

*Medido em 20 bar

**Medido em pH = 7 com 0.01 M de KCl

Uma mistura de 10 μ g.L⁻¹ dos compostos BPA e EE2 em pH neutro foi utilizada nos experimentos. Uma recuperação de 60% foi mantida para todos os procedimentos a 15 bar de pressão. No final do tratamento com OI, foram coletados dois frascos contendo 500 mL de permeado cada. Um frasco para realizar análise por CLAE e o ensaio *in vitro* YES e o outro frasco para posterior tratamento com UV/H₂O₂. O concentrado também foi coletado e analisado da mesma maneira.

A Equação (6-1) mostra como a recuperação foi calculada, onde Rec (%), Qp e Q são taxas de recuperação, permeado de fluxo e fluxo de entrada, respectivamente (JUDD & JEFFERSON, 2003).

$$\operatorname{Rec} = \frac{\operatorname{Qp}}{\operatorname{Q}} * 100 \tag{6-1}$$

Gráficos de fluxo (J) x tempo (t) foram plotados para todos os processos realizados. A Equação (6-2) foi utilizada para obter J, sendo a área de filtração efetiva igual a 86,5 cm² (HARBERT et al., 2006).

$$J = \frac{V(L)}{A(m^2) x t(h)}$$
(6-2)

A propriedade seletiva da membrana é normalmente quantificada como a eficiência da rejeição do soluto (%) no fluxo do permeado, demonstrada na Equação (6-3), onde Cf é a concentração de alimentação do soluto e Cp, a concentração de soluto no fluxo do permeado (JUDD & JEFFERSON, 2003). As eficiências de rejeição foram avaliadas com as soluções de NaCl, BPA e EE2.

Efficiency of rejection = $1 - \frac{Cp}{Cf} \times 100$ (6-3)

6.2.3. Oxidação por UV/H2O2

Para obter a degradação completa dos compostos e a redução da atividade estrogênica presente no permeado e no concentrado de membrana, os tratamentos com UV/H₂O₂ foram realizados em dois testes, contendo 500 mL de amostra sendo que diferiu em um parâmetro que foi a concentração de H₂O₂. As condições operacionais da concentração de H₂O₂ foram de 100 e 1000 μ g.L⁻¹. Metodologia detalhada no item 3.2.2. no Capítulo 3. 500 mL das amostras de permeado e concentrado foram tratados com 100 μ g.L⁻¹ H₂O₂ em uma combinação e na outra combinação com 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂ a uma dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² (2 h) em ambos os testes. As soluções foram expostas aos raios UV a 23 °C. A temperatura permaneceu constante durante toda a duração da exposição. No final do tratamento, as amostras foram analisadas por CLAE

e ensaio YES. A fotólise com radiação UV foi produzida por uma lâmpada de baixa pressão (20 W) com 6,8 W.m⁻² de intensidade, a 254 nm. A dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² foi aplicada em uma solução contendo 0,7 μ g.L⁻¹ de BPA e EE2, cada.

6.2.4. Métodos analíticos

A metodologia completa da CLAE/UV pode ser visualizada no item 3.2.5. no Capítulo 3.

A recuperação do BPA e EE2 foi de 110 e 87%, respectivamente. A linearidade ficou acima de 0,99 e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram 9,2 e 200 ng.L⁻¹, respectivamente.

6.2.5. Avaliação da atividade estrogênica

A atividade estrogênica das amostras de BPA e EE2 na água antes e após os tratamentos com membrana de OI seguido de UV/H_2O_2 foi determinada por um ensaio de estrogenicidade da levedura (YES). A metodologia completa do ensaio YES pode ser visualizada no item 3.2.6. no Capítulo 3.

As curvas de dose-resposta de E2 e EE2 foram obtidas para apenas uma faixa de concentração nos poços: 2724 a 1,33 ng.L⁻¹. A do BPA variou de 24750000 a 12090 ng.L⁻¹

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Rejeição/Remoção de BPA e EE2 pela membrana de OI associada com UV /H2O2

A eficiência de remoção do BPA e EE2 através da OI foi investigada a 15 bar de pressão operacional e 60% de recuperação. Após a OI, o permeado e o concentrado foram tratados com UV/H_2O_2 , com dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² em 100 e 1000 µg.L⁻¹ de H₂O₂.

As concentrações dos compostos no permeado e concentrado da OI foram detectadas na faixa de 1,0 a 3,9 e 5,0 a 9,5, respectivamente (Tabela 6-3).

Comb.	Comp.	Concentração em diferentes amostras (µg.L ⁻¹)						
				Permeado		Concentrado		
		Alim.	Permeado	tratado com	Concentrado	tratado com		
				UV/H ₂ O ₂		UV/H2O2		
1	BPA	6,9 ± 1,5	$3,9 \pm 0,2$	$1,8 \pm 1,6$	9,5 ± 2,9	$5,8 \pm 2,8$		
1	EE2	$3,7\pm0,2$	$1,0\pm0,2$	$0,3 \pm 0,3$	$5{,}9\pm0{,}4$	$1,9\pm1,6$		
2	BPA	$7,6 \pm 1,1$	$3,2\pm0,7$	$0,8\pm0,1$	$7{,}9\pm1{,}6$	$1,3\pm0,5$		
2	EE2	$4,3\pm0,\!9$	$2,0\pm0,\!6$	$0,2 \pm 0,1$	$5,0\pm0,2$	$0,9\pm0,5$		

Tabela 6-3: As concentrações de BPA e EE2 detectadas no permeado e concentrado da OI e após o tratamento com UV/H_2O_2 .

Comb.: combinação; Comp.: compostos; Alim.: alimentação; Combinação 1: 15 bar de pressão, dose UV de 48,96 kJ.m⁻² em 100 μ g.L⁻¹ de H₂O₂; Combinação 2: 15 bar de pressão, dose UV de 48,96 kJ.m⁻² em 1000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂

Após a filtração das amostras pela membrana de OI, BPA e EE2 foram detectados com concentrações acima do LQ no permeado, portanto o tratamento com UV/H₂O₂ foi necessário para a degradação dos compostos remanescentes, ambos no permeados quanto no concentrado. As rejeições pela membrana de OI permaneceram em torno de 53%, tanto para o BPA quanto para o EE2. Kimura et al., (2003) detectaram CDEs de alto peso molecular no permeado da OI, embora em concentrações muito baixas. São diversos os mecanismos de rejeição da membrana de OI e nesse estudo foram observados exclusão por tamanho e adsorção. De acordo com o balanço de massa (Apêndice 5), 1,8 L de solução de alimentação corresponde a uma massa de, aproximadamente, 14 μ g. Na corrente de permeado, observou-se que 1,0 L apresenta 3,2 μ g de BPA e 0,8 L de solução concentrada apresenta 6,6 μ g de BPA. Portanto, 4,15 μ g de BPA devem ter sido adsorvidos pela membrana, o que corresponde a cerca de 0,5 mg.m⁻². A literatura relata uma adsorção média de 19 mg.m⁻² para materiais poliméricos (SCHAFER et al., 2006). Para o EE2 a adsorção foi menor ficando em torno de 0,2 mg.m⁻².

Uma das desvantagens da OI é a produção de um concentrado com alta concentração dos micropoluentes (Justo et al., 2013) e nesse estudo o concentrado variou de 5.0 a 9.5 μ g.L⁻¹. Portanto, a aplicação do POA no concentrado foi necessária para a diminuição da concentração desses compostos e consequentemente da atividade estrogênica, sendo formada principalmente pelo composto EE2. Finalmente, após o POA, as amostras apresentaram concentrações variando de 0,1-1,8 e 0,9-5,8 no permeado tratado com UV/H₂O₂ e concentrado tratado com UV/H₂O₂, respectivamente (Tabela 6-3).

Após o tratamento com POA, as reduções no permeado foram cerca de 2,3 vezes mais utilizando a alta concentração de H_2O_2 para o BPA e 3 vezes mais para EE2. No concentrado foram obtidos 4,5 e 2 vezes mais para BPA e EE2, respectivamente. Como o POA degrada contaminantes em baixa concentração a partir de uma taxa de reação de primeira ordem (r = kC) proporcional à concentração de poluentes, possivelmente é mais eficiente tratar concentrações mais altas dos compostos (MIRALLES-CUEVAS et al., 2013). Todavia, além da concentração inicial de BPA e EE2 (permeado e concentrado), o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio aumentou a porcentagem de remoção dos compostos, o que corrobora com Zhang et al., (2014), que observaram que a degradação de BPA e EE2 ocorreu devido ao aumento da concentração de radicais hidroxila em soluções com alta dosagem de H_2O_2 (CHEN et al., 2007). A maioria dos estudos utilizaram concentrações de H_2O_2 variando de 5 mg.L⁻¹ a 100 mg.L⁻¹ e geralmente removeram mais de 80% dos estrógenos (CÉDAT et al., 2016)

A Figura 6-1 mostra a rejeição/remoção de BPA e EE2 pelos tratamentos associados em duas condições, diferindo em um parâmetro que foi a concentração de H₂O₂. As eficiências de remoção dos compostos aumentaram com o aumento da dosagem de H₂O₂. As eficiências de remoção foram de de 85% a 98% para EE2 e de 63% a 91% para BPA no permeado da OI e foram de 52% a 87% para EE2 e de 32% a 82% para BPA no concentrado, como a dosagem de H₂O₂ variando de 100 a 1000 μ g.L⁻¹. Zhang et al., (2014) observaram que as constantes da taxa aumentavam com o aumento da dosagem de H₂O₂ e as eficiências de remoção aumentavam (50% a 94% para EE2 e 35% a 94% para BPA) quando usavam altas doses de H₂O₂ (0,34 para 17 g.L⁻¹).



Figura 6-1: Rejeição/Remoção de BPA e EE2 no permeado e concentrado da OI tratado com UV/ H_2O_2 em dois testes. **Condição 1**: pressão de 15 bar, dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² em 100 μ g.L⁻¹ H_2O_2 ; **Condição 2**: pressão de 15 bar, dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² em 1000 μ g.L⁻¹ H_2O_2

Como mostrado na Figura 6-1, foi obtida uma remoção significativamente maior de cada composto com a adição de aproximadamente 1000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂, em comparação com a adição de 100 μ g.L⁻¹. As diferenças observadas na degradação com a adição de H₂O₂ se devem ao fato de que o mecanismo dominante de oxidação dos CDEs quando o H₂O₂ é adicionado se torna oxidação avançada mediada por radicais hidroxila sob luz UV, tendo em vista que nos experimentos de fotólise a remoção foi de 2.4% para o BPA e 4.7% para o EE2. De acordo com

a literatura, vários estudos mostraram que a radiação UV sozinha tem um efeito insignificante na degradação do BPA e EE2. Portanto, o processo de fotólise exigiria tempos de irradiação prolongados e grandes quantidades de energia (MA et al., 2015; MOREIRA et al., 2019). O POA envolve a formação de espécies radicais OH altamente reativas que parecem reagir rapidamente com o CDE (JAMES et al., 2014). Além disso, estudos anteriores mostraram que um excesso de peróxido de hidrogênio pode diminuir a eficiência do tratamento (Sharma et al., 2015; Cédat et al., 2016). Quando há o excesso de H₂O₂, este compete pelos radicais •OH (selfscavenging) e o composto não é degradado. Entretanto, não foi observado excesso de H₂O₂, pois a degradação dos compostos aumentaram significamente com o aumento da concentração de H₂O₂. Portanto, foram obtidas remoções elevadas de BPA e EE2 (> 82%) em todas as soluções aquosas tratadas na combinação 2 (1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂) e vale ressaltar que o oxidante é um custo importante para o processo UV/H₂O₂, com isso sua concentração deve ser ajustada o máximo possível (Cédat et al., 2016).

A Figura 6-2 mostra que o declínio do fluxo da amostra ao longo do tempo foi observado em comparação com o fluxo de água ultrapura.



Figura 6-2: Fluxo da amostra ao longo do tempo em comparação com o fluxo de água ultrapura

6.3.2. Atividade estrogênica das amostras utilizando o ensaio in vitro YES

O estrogênio sintético EE2 e o BPA apresentaram atividade estrogênica e suas curvas dose-resposta variaram de 2,724 a 0,00133 μ g.L⁻¹ e 24750 a 12,09 μ g.L⁻¹, respectivamente (Figura 6-3). Observa-se que o composto EE2 é altamente estrogênico, pois em baixas concentrações possui atividade estrogênica, semelhante ao E2 (2,724 a 0,00133 μ g.L⁻¹).



Figura 6-3: Curva dose-resposta do padrão E2 (2,724 a 0,00133 μg.L⁻¹) e dos compostos EE2 (2,724 a 0,00133 μg.L⁻¹) e BPA (24750 a 12,09 μg.L⁻¹) obtidas pelo ensaio YES

A alimentação apresentou maior atividade estrogênica pelo ensaio *in vitro* YES do que as amostras após os tratamentos combinados, OI + UV/ H_2O_2 (Condição 1: 15 bar de pressão, dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² em 100 µg.L⁻¹ H_2O_2 ; Condição 2: Pressão de 15 bar, dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² em 1000 µg.L⁻¹ H_2O_2). A Figura 6-4 apresenta as curvas de dose-resposta (concentração x absorbância corrigida a 575 nm) da atividade estrogênica das amostras contendo compostos estrogênicos, incluindo BPA e EE2.



Figura 6-4: Curvas dose-resposta da alimentação, do controle negativo e das condições 1 e 2, obtidas pelo ensaio *in vitro* YES.

Todas as amostras induziram a síntese da enzima β -galactosidase de maneira dependente da concentração do composto no ensaio YES e apresentaram um formato sigmoidal, como mostrado na Figura 6-3. O deslocamento das curvas das amostras após os tratamentos para a direita da curva de alimentação indica que com o aumento da concentração de H₂O₂, a estrogenicidade das amostras após os tratamentos foi reduzida. O ensaio YES é uma ferramenta muito sensível para a avaliação da atividade estrogênica em concentrações muito baixas em comparação com outros métodos disponíveis (ROUTLEDGE & SUMPTER 1996; NASCIMENTO et al., 2018).

A Tabela 6-4 apresenta os valores de concentração das soluções antes e após os tratamentos ($OI + UV/H_2O_2$) e as atividades estrogênicas.

Solução/Concentração	EE2 (µg.L ⁻¹)	BPA (µg.L ⁻¹)	AE (Eq-E2 μg.L ⁻¹)
Solução 1 (EE2)	4,2±0,8	-	8,1±1,9
Solução 2 (EE2 + BPA)	$4,40\pm0,85$	6,35±0,78	$4,85\pm0,50$
Pós OI + UV/H ₂ O ₂	0,30±0,11	$0,80\pm0,05$	$0,35\pm 0,55$

Tabela 6-4: Concentração das soluções com os DEs antes e após os tratamentos combinados.

De acordo com a curva sigmoidal dos padrões dos compostos analisados juntamente com a do controle positivo (E2) foi observado que o valor do LD do BPA é de 12,09 μ g.L⁻¹ (Figura 6-2). Portanto, neste estudo a concentração de BPA na alimentação (6,35 μ g.L⁻¹) foi abaixo da concentração que é detectada no ensaio YES e por isso não ofereceu nenhuma atividade estrogênica detectável pelo método do YES para ser somada a estrogenicidade do composto EE2. Entretanto, vale ressaltar que o BPA e o EE2 apresentam efeitos aditivo, sinérgico ou antagonista em determinadas concentrações (LEE et al., 2008; BHANDARI et al., 2015).

A Figura 6-5 mostra a comparação entre os resultados do ensaio YES do permeado tratado com UV/H_2O_2 e das amostras do concentrado tratado com UV/H_2O_2 nas duas condições estudadas.





Figura 6-5: Redução da atividade estrogênica após tratamento combinado nas duas condições estudadas (Condição 1: 15 bar de pressão, dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² em 100 μ g.L⁻¹ H₂O₂; Condição 2: 15 bar de pressão, dose de UV de 48,96 kJ.m⁻² em 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂).

A atividade estrogênica foi detectada nas amostras após os tratamentos combinados (OI + UV/H₂O₂) (Figura 6-4). Segundo Bila et al. (2007) a redução da estrogenicidade da amostra está relacionada com a quebra do anel fenólico.

Nesse estudo, a atividade estrogênica diminui com o aumento da concentração de H_2O_2 em todas as amostras. Portanto, a redução da atividade estrogênica aumentou com o aumento da concentração de H_2O_2 (Figura 6-5). As amostras de permeado tratado com UV/ H_2O_2 e concentrado tratado com UV/ H_2O_2 apresentaram redução da atividade estrogênica de 92% a 98% e 50% a 93%, respectivamente. Um padrão semelhante na atividade estrogênica que diminui paralelamente à remoção de BPA e EE2 foi evidenciado em trabalhos anteriores (LEE et al., 2008; OLMEZ-HANCI et al., 2015). Chen et al., (2007) relataram que obtiveram 80% de remoção da atividade estrogênica de uma mistura de E2 (0,200 μ g.L⁻¹) com EE2 (1 μ g.L⁻¹) em água superficial (dose de UV de 10 kJ.m⁻² e 10000 μ g.L⁻¹ de H₂O₂), entretando obtiveram 86% de remoção ao tratarem uma solução de 1 μ g.L⁻¹ de EE2 e 64% de remoção de uma mistura de E2 (0,2 μ g.L⁻¹), EE2 (1 μ g.L⁻¹), BPA (12 μ g.L⁻¹) e nonilfenol (40 μ g.L⁻¹). Portanto, os autores concluíram que as remoções da atividade estrogênica *in vitro* das misturas de DE foram significantemente menores que as observadas nas soluções com um composto único.

A principal fonte que contribuiu para a atividade estrogênica geral em todas as amostras ambientais são os estrogênios. Por outro lado, o BPA contribuiu com cerca de 1% e foi detectado em altas concentrações (μ g.L⁻¹) (LEE et al., 2008). Neste estudo, a condição 2 mostrou uma melhor redução da atividade estrogênica do que a condição 1. Portanto, na condição 2, os valores Eq-E2 medidos para o permeado tratado com UV/H₂O₂ e o concentrado tratado com UV/H₂O₂ e o concentrado tratado com UV/H₂O₂ tiveram atividades estrogênicas de 0,4 e 2,5 μ g.L⁻¹Eq-E2, respectivamente. Neste estudo o EE2 contribuiu para a tividade estrogênica total, pois na concentração utilizada o BPA não apresenta estrogenicidade (MOREIRA et al., 2020).

Além disso, os valores de concentração para o BPA e EE2 (Tabela 6-3) das amostras de permeado tratado com UV/H₂O₂ (0,8 μ g.L⁻¹ para BPA e 0,2 μ g.L⁻¹ para EE2) e do concentrado tratado com UV/H₂O₂ (1,3 μ g.L⁻¹ para BPA e 0,9 μ g.L⁻¹ para EE2) pode afetar alguns organismos (WATTS et al., 2001; MANSHACK et al., 2016). Hatef et al., (2012) observaram que o número total, volume e motilidade dos espermatozóides diminuíram em peixes dourados (Carassius auratus) expostos a concentrações de BPA entre 0,2 e 20 µg.L⁻¹ por 90 dias, enquanto que a densidade e velocidade dos espermatozóides foram reduzidas apenas em 20 µg.L⁻¹ de BPA. Os resultados apóiam a hipótese de que o BPA pode exercer efeitos antiandrogênicos e estrogênicos, dependendo da concentração, o que pode causar um impacto negativo na qualidade do esperma. Andersen et al., (2003) observaram que a exposição a xenoestrogênios pode afetar a razão sexual e a indução de vitelogenina em peixe-zebra (Danio *rerio*) quando expostos ao EE2 (concentração de 0,015 µg.L⁻¹) durante o desenvolvimento inicial. Warner e Jenkins (2007) levantaram a hipótese de que os xenobióticos com atividade estrogênica impactam negativamente a formação óssea vertebral dos peixes. Os Pimephales promelas foram expostos a 0,1 a 100 µg.L⁻¹ EE2 e 0,1 a 1.000 µg.L⁻¹ de BPA desde o estágio do ovo (24 h pós-fertilização) até 25 a 26 dias pós eclosão das larvas. Os atores concluíram que o desenvolvimento esquelético foi afetado significativamente nos peixes expostos ao EE2. No entanto, o BPA não prejudicou significativamente o desenvolvimento esquelético ou induziu malformações vertebrais.

6.4. CONCLUSÕES

Este estudo investigou a degradação e remoção da mistura BPA e EE2 da água por processos de OI combinados com UV/ H_2O_2 em condições amenas (dose de UV 48,96 kJ.m⁻²; em duas condições: 100 e 1000 μ g.L⁻¹ H_2O_2) e em escala de bancada. Além disso, avaliou a redução da atividade estrogênica (pelos processos de tratamento usando o ensaio de estrogênio com levedura *in vitro* YES) das soluções de BPA e EE2 após os tratamentos combinados.

Na OI combinada com o processo de UV/H₂O₂, a rejeição/remoção do BPA e EE2 aumentou com o aumento da dose de H₂O₂. As eficiências de remoção variaram de 85% a 98% para EE2 e 63% a 91% para BPA no permeado da OI e variaram de 52% a 87% para EE2 e 32% a 82% para BPA no concentrado, como a dosagem de H₂O₂ variando de 100 a 1000 μ g.L⁻¹. A aplicação do POA no concentrado foi necessária para a diminuição da concentração desses compostos e consequentemente da atividade estrogênica, sendo formada principalmente pelo composto EE2. Além disso, a presença de radicais HO· foi o fator dominante, resultando na degradação dos CDEs durante o tratamento com UV/H₂O₂, porque apenas a fotólise não foi suficiente para degradar o BPA e o EE2.

O aumento da concentração de H_2O_2 aumentou a faixa de redução da atividade estrogênica, a partir do ensaio *in vitro* YES, de 92% para 98% e 50% para 93% para amostras de permeado tratado com UV/ H_2O_2 e concentrado tratado com UV/ H_2O_2 , respectivamente. Portanto, o ensaio *in vitro* YES se mostrou uma ferramenta eficaz na avaliação da atividade estrogênica em amostras contendo BPA e EE2 em baixa concentração (µg.L⁻¹).

Capítulo 7. Considerações Finais

Os compostos desreguladores endócrinos são um grande problema no mundo todo, sendo que cada vez mais sua presença no meio ambiente vem aumentando. Portanto, essa tese aborda dois tipos de tratamentos, os processos de oxidação por UV/H₂O₂ e separação por membrana de osmose inversa, que vem sendo bastante utilizados em matrizes aquosas para a remoção de dois compostos comumente encontrados no meio ambiente, o bisfenol-A e o 17α -etinilestradiol. Esse trabalho teve como foco principal a utilização de concentrações ambientalmente relevantes, porém foram utilizadas concentrações maiores para outros fins.

Após tratamento com POA foi possível detectar atividade estrogênica nas amostras com BPA, possivelmente proveniente de algum subproduto estrogênico. Tanto para o BPA quanto para o EE2, as condições operacionais estudadas não foram efetivas para degradar os compostos por completo.

As membranas de OI apresentaram efeito de adsorção dos compostos, o que acabou influenciando na eficiência de rejeição, porém foi o tratamento que obteve o maior percentual de remoção. As concentrações utilizadas influenciaram nos processos de tratamento. No POA destaca-se uma degradação maior com o aumento da relação mássica entre os compostos e o H₂O₂. No processo de OI, o BPA mostrou mais afinidade pela membrana o que resultou em uma maior adsorção e com isso rejeições menores. Portanto, foram observadas rejeições menores para as amostras em concentração alta, visto que adsorvem mais quando estão presentes em concentrações altas. Entretanto, o mesmo não foi observado com o EE2, pois na concentração alta a rejeição foi maior, ou seja, dessorveu menos no lado do permeado da membrana.

Nesse estudo, o mecanismo de rejeição da membrana foi, preferencialmente, por exclusão por tamanho, pois a maior parte dos compostos foram detectadas no concentrado da membrana. Porém uma outra parte ficou retida na membrana o que resultou no mecanismo de rejeição por adsorção para o BPA nas duas concentrações analisadas e para o EE2 apenas na concentração mais alta, de acordo com o balanço de massa.

Na combinação dos dois compostos em um tratamento integrado foi possível observar que os mecanismos de rejeição da membrana permaneceram os mesmos, porém para o BPA a adsorção pela membrana foi maior, o que corroborou com o comportamento do composto sozinho. Além disso, no POA a presença dos radicais hidroxila foi um fator dominante, que resultou no aumento da degradação dos CDEs.

7.1.RECOMENDAÇÕES FUTURAS

- Aplicação da melhor rota de tratamento (OI + UV/H₂O₂) em uma matriz ambiental para a remoção dos dois compostos juntos (BPA + EE2);
- Aumentar a concentração de H_2O_2 no tratamento combinado (OI + UV/ H_2O_2);
- > Identificar e tratar os intermediários formados após o tratamento com POA;
- Estudo da cinética da reação no tratamento por UV/H₂O₂ em concentrações baixas dos compostos, BPA e EE2.

Capítulo 8. Referências

AGUILAR, A.; BORRELL, A. Abnormally high polychlorinated Biphenyl levels in striped dolphins (Steneua Coeruleoalba) affected by the 1990-1992 Mediterranean Epizootic. Science of the Total Environmental, v. 154, p. 237-247, 1994.

AGUINACO, A.; BELTRÁN, F.J.; GARCÍA-ARAYA, J.F. et al. Photocatalytic ozonation to removal pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. Chemical Engineering Journal, 189, 275-282, 2012.

AL-RIFAI, J. H.; KHABBAZ, H.; SCHÄFER, A. I. Removal of pharmaceutical and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. Separation and Purification Technology 77, 60-67, 2011.

ANDERSEN, L.; HOLBECH, H.; GESSBO, A.; NORRGREN, L.; PETERSEN, G. I. Effects of exposure to 17 a -ethinylestradiol during early development on sexual differentiation and induction of vitellogenin in zebrafish (*Danio rerio*). Comparative Biochem. and Physiology Part C 134, 365–374, 2003.

ANVISA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução RE nº899, de 29 de Maio. Brasil: D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo. 2003.

ANVISA. Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providencias. Resolução - RDC Nº 41, de 16 de setembro. Brasil: D.O.U. Diário Oficial da União; Poder Executivo. 2006.

ARIS, A.Z.; SHAMSUDDIN, A.S.; PRAVEENA, S.M. Occurrence of 17α-ethynylestradiol (EE2) in the environmental and effect on exposed biota: A review. Environment International 69, 104-119, 2014.

AUDENAERT, W.T.M.; CHYS, M.; AUVINEN, H.; DUMOULIN, A.; ROUSSEAU, D.; HULLE, S.W.H.V. (Future) regulation of trace organic compounds in WWTP effluents as a driverof advanced wastewater treatment. Ozone News 42, 17–23, 2014.

BA, S.; JONES, J. P.; CABANA, H. Hybrid bioreactor (HBR) of hollow fiber microfilter membrane and cross-linked laccase aggregates eliminate aromatic pharmaceuticals in wastewaters. Journal of Hazardous Materials, v. 280, p. 662–670, 2014.

BAIRD, C.; CANN, M. QuímicaAmbiental.4^a edição, Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAKER, R. W. Membrane technology and applications. 2. ed. [S.1.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BALCI, B., OTURAN, N., CHERRIER, R., OTURAN, M.A. Degradation of Atrazine in Aqueous Medium by Electrocatalytically Generated Hydroxyl Radicals. A Kinetic and Mechanistic Study. Water Research, 43, 1924-1934, 2009.

BECK, I. C.; BRUHN, R.; GANDRASS, J. Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen. Chemosphere 63, 1870-78, 2006.

BELLONA, C.; DREWES, J. E.; XU, P.; AMY, G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - A literature review. Water Research 38, 2795–2809, 2004.

BHANDARI, R. K.; DEEM, S. L.; HOLLIDAY, D. K.; JANDEGIAN, C. M.; KASSOTIS, C. D.; NAGEL, S. C.; TILLITT, D. E.; VOM SAAL, F. S.; ROSENFELD, C. S. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. General and Comparative Endocrinology 214, 195–219, 2015.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências. Química Nova 30, 651-666, 2007.

BILA, D. M. Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17β-Estradiol pelo Processo de Ozonização. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 281 p., 2005.

BIRKETT, J. W. & LESTER, J. N. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes.1st Ed., Lewis Publishers. London, England, 2003.

BOLONG, N.; ISMAILA, A.F.; SALIMB, M.R. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination, v. 239, p. 229–246, 2009.

BO NING, B.; GRAHAM, N.J.D.; ZHANG, Y. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part II: Indirect reaction. Chemosphere, 68, 1173-1179, 2007.

BORTHAKUR, P.; BORUAH, P.K.; DAS, M.R.; KULIK, N.; MINOFAR, B. Adsorption of 17α -ethynyl estradiol and β -estradiol on graphene oxide surface: An experimental and computational study. Journal of Molecular Liquids 269, 160-168, 2018.

BRANDÃO, E. C. V.; FIGUEIREDO, K. C. S. Mecanismos de queda do fluxo em membranas de microfiltração de poliéterimida aplicadas à clarificação de água produzida sintética. Matéria (Rio J.), Rio de Janeiro, 24. Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-

70762019000400305&lng=en&nrm=iso>. access on 11 Feb. 2020. Epub Nov 25, 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 18 de março de 2005, p. 58-63.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, 14 de dezembro de 2011.

BUI, X. T.; VO, T. P. T.; NGO, H. H. et al. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. Science of the Total Environmental, v. 563-564, p. 1050-1067, 2016.

CALDAS, S. S. et al . Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. Química Nova, São Paulo, v. 34, p. 1604-1617, 2011.

CARTAGENA, P.; EL KADDOURI, M.; CASES, V.; TRAPOTE, A.; PRATS, D. Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. Separation and Purification Technology, 110, 132–143, 2013.

CÉDAT, B.; DE BRAUER, C.; MÉTIVIER, H.; DUMONT, N.; TUTUNDJAN, R. Are UV photolysis and UV/H2O2process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. Water Research, 100, 357–366, 2016.

CHANG, H-S.; CHOO, K-H. The methods of identification, analysis and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 1-12, 2009. CHEN, P-J.; LINDEN, K. G.; HINTON. D.E.; KASHIWADA, S.; ROSENFELDT, E. J.; KULLMAN, S. W. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. Chemosphere 65, 1094–1102, 2006.

CHEN, P-J; KULLMAM, S. W.; HINTON, D. E.; LINDEN, K. G. Comparison of polychromatic and monochromatic UV-based treatments of bisphenol-A in water via toxocity assessments. Chemosphere 68, 1041-1049, 2007.

CHEN, P.J.; ROSENFELDT, E.J.; KULLMAN, S.W.; HINTON, D.E.; LINDEN, K.G. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. Sci. Total Environ. 376, 18-26, 2007.

CHEN, H., BRAMANTI, E., LONGO, I., ONOR, M. AND FERRARI, C. Oxidative Decomposition of Atrazine in Water in the Presence of Hydrogen Peroxide Using an Innovate Microwave Photochemical Reactor. Journal of Hazardous Materials, 186, 1808-1815, 2011.

CHEN, J. L.; RAVINDRAN, S.; SWIFT, S.; SINGHAL, N. Changes in estrogenicity and micropollutant concentrations across unit processes in a biological wastewater treatment

system. Water Science and Technology 77, 1673-1682, 2018.

CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIM, C.W. et al. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. Korean Journal Chemistry Engineering, 23, 399-408, 2006.

CHON, K.; SHON, H. K.; CHO, J. Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: Removal of nutrients, organic matter and micropollutants. Bioresource Technology 122, 181-188, 2012.

CHON, K., CHO, J. SHON, H.K. et al. A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disc filtration, ultrafiltration and reverse osmosis: removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants. Bioresource Technology, 141, 109-116, 2013.

CHUST, R. B. Introdução à Cromatografia de Líquidos (HPLC). Boletim SPQ, v. 39, p. 43-54, 1990.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. (coord.) – Introdução a Métodos Cromatográficos. 4ªed. Campinas. Editora da UNICAMP. 1990.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M.; YANG, P. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. Journal of Membrane Science, 303(1–2), 267–277, 2007.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Opinion of the Scientific Committee on Food on Bisphenol SCF/CS/PM/3936, 2002.

CUNHA, D.L; SILVA, S.M.C; BILA, D.M.; OLIVEIRA, J.L.M.; SARCINELLI, P.N.; LARENTIS, A.L. Regulation of the synthetic estrogen 17α -ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. Cad. Saúde Pública 32, n.3. Rio de Janeiro, 2016.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio; Química Nova na Escola, 1998.ISSN 7.

DE LA CRUZ, N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S., GRANDJEAN, D., ALENCASTRO, L.F. AND PULGARÍN, C. Degradation of 32 Emerging Contaminants by UV and Neutral Photo-Fenton in Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge. Water Research , 46, 1947-1957, 2012. DHARUPANEEDI, S. P.; NATARAI, K.; NADAGOUDA, M.; REDDY, K. R.; SHUKLA, S. S.; AMINABHAVI, T. M. Membrane-based separation of potential emerging pollutants. Separation and Purification Technology, 210, 850-866, 2019.

DOLAR, D.; GROS, M.;, RODRIGUEZ-MOZAZ, et al. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. Journal of Hazardous Materials, 239, 64-69, 2012.

EPA, United States Environmental Protection Agency 2003 Ultraviolet desinfection guidance manual.

ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. Journal of Hazardous Materials, v. 149, p. 631–642, 2007.

ESTEBAN, S.; GORGA, M.; PETROVIC, M.; GONZÁLEZ-ALONSO, S.; BARCELÓ, D.; VALCÁRCEL, Y.; Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. Science of the Total Environmental 466-467, 939-951, 2014.

FRONTISTIS, Z., KOURAMANOS, M., MORAITIS, S., CHATZISYMEON, E., HAPESHI, E., FATTAKASSINOS, D. UV and simulated solar photodegradation of 17a-ethynylestradiol in secondary-treated wastewater by hydrogen peroxide or iron addition. Catal. Today 252, 84-92, 2015.

GARCIA, N. et al. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wasterwater reuse. Environmental Technology, v. 34-24, p. 3183-3189, 2013.

GEBHARDT, W.; SCHRODER, H. Fr. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. Journal of Chromatography A, v. 1160, p. 34–43, 2007.

GERRITY, D.; GAMAGE, S.; HOLADY, J. C.; MAWHINNEY, D. B.; QUINONES, O.; TRENHOLM, R. A.; SNYDER, S. A. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. Water research, 45, 2155-2165, 2011.

GHISELLI, G. & JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 3, 2007.

GOLOUBKOVA, T.; SPRITZER, P. M. Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A. Arquivos
Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia, São Paulo, 44, 2000.

GONÇALVES, E. S. Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-A em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro. Tese de doutorado em Geociências da Universidade Federal Fluminense (UFF) – Niteroi-RJ, 2012.

HAI, F.I.; NGUYEN, L.N.; NGHIEM, L.D.; LIAO, B.Q.; KOYUNCU, I.; PRICE, W.E. Trace Organic Contaminants Removal by Combined Processes for Wastewater Reuse. In book: Handb. Environ. Chem. Chapter: 318, Publisher: Springer Berlin Heidelberg, 2016.

HAMID, H. & ESKICIOGLU, C. Fate of Estrogenic Hormones in Wastewater and Sludge Treatment: A Review of Properties and Analytical Detection Techniques in Sludge Matrix. Water Resource, 46, 5813-5833, 2012.

HAN, Q.; WANG, H.; DONG, W.; LIU, T.; YIN, Y.; FAN, H. Degradation of bisphenol-A by ferrate (VI) oxidation: Kinects, products and toxicity assessment. Chemical Engineering Journal 262, 34-40, 2015.

HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Membrane Separation Processes. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HATEF, A.; ZARE, A.; ALAVI, S. M. H.; HABIBI, H. R.; LINHART, O. Modulations in androgen and estrogen mediating genes and testicular response in male goldfish exposed to bisphenol A. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 2069–2077, 2012.

HE, J.; GUO, J.; ZHOU, Q.; YANG, J.; FANG, F.; HUANG, Y. Analysis of 17α ethinylestradiol and bisphenol A adsorption on anthracite surfaces by site energy distribution. Chemosphere 216, 59–68, 2019.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws—application to power-law nonnewtonian fluids. Trans. Inst. Chem. Eng., 60, 183-187, 1982.

HERNANDEZ-LEAL, L.; TEMMINK, H.; ZEEMAN, G. et al. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon.Water Research, v. 45, p. 2887-2896, 2011.

HUANG, Y-F & HUANG, Y-H. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV-NaS2O8/H2O2-Fe (II,III) two-stages oxidation process. Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 1211-1216, 2009.

HUANG, H. et al. Effects of feedwater pretreatment on the removal of organic microconstituents by a low fouling reverse osmosis membrane. Desalination, v. 281, p. 446–454, 2011.

IBÁÑEZ, M., GRACIA-LOR, E., BIJLSMA, L., MORALES, E., PASTOR, L. AND HERNÁNDEZ, F. Removal Emerging Contaminants in Sewage Water Subjected to Advanced Oxidation with Ozone. Journal of Hazardous Materials , 260, 389-398, 2013.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. 3. ed. [S.l.]: Coordenação Geral de Acreditação. DOQ-CGCRE-008, 2010.

INMETRO. Guidance on validation of analytical methods. General Coordination of Accreditation, 2018.

IUPAC GOLDBOOK. International Union of Pure and Applied Chemistry -GoldBook.1993.Disponível em: http://goldbook.iupac.org/C01075.html. Acessado em: junho de 2016.

JAMES, C.P.; GERMAIN, E.; JUDD, S. Micropollutant removal by advanced oxidation of microfiltered secondary effluent for water reuse, Sep. Purif. Technol, 127, 77-83, 2014.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. Separation and Purification Technology 84, 3–8, 2012.

JEMEC, A.; TISLER, T.; ERJAVEC, B.; PINTAR, A. Antioxidant responses and wholeorganism changes in *Daphnia magna* acutely and chronically exposed to endocrine disruptor bisphenol A. Ecotoxicology and environmental safety, 86, 231-8, 2012.

JOSEPH, L.; BOATENG, L.K.; FLORA, J.R.V.; PARK, Y.G.; SON, A.; BADAWY, M.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17α-ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. Sep. Purif. Technol. 107, 37-47, 2013.

JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A. Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? Water Science and Technology 57, 251-255, 2008.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Reuse. [S.1.]: Elsevier Ltd, 2003.

JUSTO, A.; GONZÁLEZ, O.; ACEÑA, J.; PÉREZ, S.; BARCELÓ, D.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. Journal of Hazardous Materials 263, 268-274, 2013.

KAPTANER, B.; KANKAYA, E.; ÜNAL, G. Effects of 17α-ethynylestradiol on hepatosomatic index, plasma vitellogenin levels and liver glutathione-s-transferase activity in lake van fish (*chalcalburnus tarichi pallas*, 1811). Fresenius Environmental Bulletin 18, 2366-2372, 2009.

KHAN, J.A., HE, X., SHAH, N.S., KHAN, H.M., HAPESHI, E., FATTA-KASSINOS, D., DI-ONYSIOU, D.D. Kinetic and Mechanism Investigation on the Photochemical Degradation of Atrazine with Activated H2O2, – 2 28 SO and H – 5SO. Chemical E ngineering Journal , 252, 393-403, 2014.

KIM, I., YAMASHITA, N. AND TANAKA, H. Performance of UV and UV/H2O2 Processes for the Removal of Pharmaceuticals Detected in Secondary Effluent of a Sewage Treatment Plant in Japan. Journal of Hazardous Materials, 166, 1134-1140, 2009.

KIM, S.; CHU, K. H.; AL-HAMADANI, Y. A. J.; PARK, C. M.; JANG, M.; KIM, DO-H.; YU, M.; HEO, J.; YOON, Y. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. Chemical Engineering Journal 335, 896-914, 2018.

KIMURA, K.; AMY, G.; DREWES, J. E.; WATANABE, Y. Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. Journal of Membrane Science 221, 89–101, 2003.

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

KOLLE, S. N.; KAMP, H. G.; HUENER, H. A.; KNICKEL, J.; VERLOHNER, A.; WOITKOWIAK, C.; LANDSIEDEL, R.; VAN RAVENZWAAY, B. In house validation of recombinant yeast estrogen and androgen receptor agonist and antagonist screening assays. Toxicology in Vitro 24, 2030-2040, 2010.

KOMMINENI, S. et al. Advanced Oxidation Processes. In: MELIN, G. Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon and Synthetic Resins Adsorbents. 2. ed. California: National Water Research Institute, Cap. 3, p. 109-199, 2000.

KUSVURAN, E. & YILDIRIM, D. Degradation of Bisphenol A by Ozonation and Determination of Degradation Intermediates by Gas Chromatograph-Mass Spectro- metry and Liquid Chromatograph-Mass Spectrometry. Chemical Engineering Jour - nal , 220, 6-14, 2013. KWON, M., KIM, S., YOON, Y., JUNG, Y., HWANG, T.M., LEE, J., KANG, J.W. Comparative Evaluation of Ibuprofen Removal by UV/H2O2 and UV/ – 2 28 SO Pro- cesses for Wastewater Treatment. Chemical Engineering Journal , 269, 379-390, 2015.

LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S. et al. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV , Fe(III)/UV, Fe(III)/ H_2O_2/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H_2O_2 . Chemosphere, 39, 2693-2706, 1999.

LÄNGE, R.; HUTCHINSON, T.H.; CROUDACE, C.P.; SIEGMUND, F.; SCHWEINFURTH, H.; HAMPE, P.; PANTER, G.H.; SUMPTER, J.P. Effects of the synthetic estrogen 17aethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*pimephales promelas*) Environmental Toxicology and Chemistry 20, 1216–1227, 2001.

LEANDRO, F. Z. Bisfenol-A: Validação de método e ocorrência em água superficial e tratada da cidade de Araraquara. Dissertação – Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 94 p., 2006.

LEE, C.O.; HOWE, K.J. THOMSON, B.M. Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater. Water Research, 46, 1005-1014, 2012.

LEE, J.; LEE, B. C.; RA, J. S.; CHO, J.; KIM, I. S.; CHANG, N. I.; KIM, H. K.; KIM, S. D. Comparison of the removal efficiency endocrine disrupting compounds in pilote scale sewage treatment process. Chemosphere 71, 1582-1592, 2008.

LI, N.N.; FANE, A.G.; WINSTON, W.S.; MATSUURA, T. Advanced Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, Inc, 2008.

LI, C.; YANG, Y.; LIU, Y.; HOU, LI-NA. Removal of PhACs and their impacts on membrane fouling in NF/RO membrane filtration of various matrices. Journal of Membrane Science 548, 439-488, 2018.

LINARES, R. V.; YANGALI-QUINTANILLA, V.; LI, Z.; AMY, G. Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. Water Research 45, 6737-6744, 2011.

LIU, P.; ZHANG, H.; FENG, Y.; YANG, F.; ZHANG, J. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. Chemical Engineering Journal 240, 211–220, 2014.

LIU, M.; YU, C.; WU, Y.; LÜ, Z.; YU, S.; GAO, C. In situ modification of polyamide reverse osmosis membrane module for improved fouling resistance. Chemical Engineering Research and Design 141, 402-412, 2019.

LÖWENBERG, J.; ZENKER, A.; BAGGENSTOS, M. Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. Water Research, v. 56, p. 26-36, 2014.

LUNA, T.O.; PLAUTZ, S.C.; SALICE, C.J. Chronic effects of 17α-ethinylestradiol, fluoxetine, and the mixture on individual and population-level end points in Daphnia magna. Arch Environ Contam Toxicol, 68, 603-611.2015.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment 473–474, 619–641, 2014.

MA, X.; ZHANG, C.; DENG, J. et al. Simultaneous Degradation of Estrone, 17β -Estradiol and 17α -Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H2O2System.International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 12, p. 12016-12029, 2015.

MANSHACK. L.K.; CONARD, C.M.; JOHNSON, S.A.; ALEX, J.M.; BRYAN, S.J.; DEEM, S.L.; HOLLIDAY, D.K.; ELLERSIECK, M.R.; ROSENFELD, C.S. Effect of development exposure to bisphenol A and ethinyl estradiol on spatial navinational learning and memory in painted turtles (*Chrysemys picta*). Hormones and behavior 85, 48-55, 2016.

MARK, G.; SCHUCHMANN, M.N.; SCHUCHMANN, H.P.; VON SONNTAG, C. The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 55, 157–168, 1990. MARKEY, C. M.; RUBIN, B. S.; SOTO, A. M. Endocrine Disruptors: From Wingspread to Environmental Developmental Biology. Journal Steroids Biochemistry & Molecular Biology, v. 1802, p. 1-10, 2003.

MICHALOWICZ, J. Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. Environmental Toxicology and Pharmacology, 37(2), 738–758, 2014.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HUBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. Water Research, 139, 118-131, 2018.

MIRALLES-CUEVAS, S.; ARQUÉS, A.; MALDONADO, M.I.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A.; RODRÍGUEZ, S. M. Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants. Chem. Eng. J. 224, 89-95, 2013.

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGUIRRE, A. R.; PÉREZ, J.A.S.; RODRÍGUEZ, S. M. Removal of pharmaceuticals at microg L-1 by combined nanofiltration and mild solar photo-Fenton, Chem. Eng. J. 239, 68-74, 2014.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil).Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 22, p. 1452-1462, 2011. MOREIRA, C.G; MOREIRA, M.M.; SILVA, V.M.O.C.; SANTOS, H.G.; BILA, D.M.; FONSECA, F.V. Treatment of Bisphenol A (BPA) in water using UV/H₂O₂ and reverse osmosis (RO) membranes: assessment of estrogenic activity and membrane adsorption. Water Sci Technol wst2020024, 2020.

MULDER, M. Basic principles of Membrane Technology. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1987.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M.A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. Process Saf. Environ. Prot. 100, 183-202, 2016. NAGATO, G. E.; SIMPSON, J. A.; SIMPSON, M. Metabolomics Reveals Energetic Impairments in Daphnia magna Exposed to Diazinon, Malathion and Bisphenol-A. Aquatic Toxicology, 170, 175-186, 2015.

NAKADA, N.; SHINOHARA, H.; MURATA, A.; et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. Water Research, 41, 4373-4382, 2007.

NASCIMENTO, M. T. L.; SANTOS, A. D. O.; FELIX, L. C.; GOMES, G.; SÁ, M. O.; CUNHA, D. L.; VIEIRA, N.; HAUSER-DAVIS, R. A.; NETO, J. A. B.; BILA, D. M. Determination of water quality, toxicity and estrogenic activity in a nearshore marine environment in Rio de Janeiro, Southeastern Brazil. Ecotoxicology and Environmental Safety, 149, 197-202, 2018.

NEAMTU, M.; FRIMMEL, F. H. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. Water Research 40, 3745-3750, 2006.

NGUYEN, L.; HAI, F.; KANG, J. et al. Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor—granular activated carbon (MBR–GAC) system. Bioresource Technology, v. 113, p. 169–173, 2012.

NIKFAR, E.; DEHGHANI, M. H.; MAHVI, A. H.; RASTKARI, N.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V.K. Removal of Bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide. J. Mol. Liq. 213, 332–338, 2016.

NOBLE, R. D.; STERM, S. A. Membrane Separations Technology: Principles and Applications(2 ed.). Elsevier, 1999.

NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, v. 21, p.69-72, 1998. NRMMC, Environment Protection and Heritage Council, National Health and Medical Research Council & Natural Resource Management Ministerial Council. Australian Guidelines for Water Recycling: Augmentation of Drinking Water Supplies. Biotext Pty Ltd., Canberra, 2008a.

NRMMC, 2015.National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council. Australian Drinking Water Guidelines (2011) - updated 2015, Commonwealth of Australia, Canberra, 2015

OCAMPO-PÉREZ, J. RIVERA-UTRILLA↑, C. GÓMEZ-PACHECO, M. SÁNCHEZ-POLO,

J.J. LÓPEZ-PEÑALVER. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase Chemical Engineering Journal, 213, 88-96, 2012.

OCHANDO-PULIDO, J. M. & MARTÍNEZ-FEREZ, A. Fouling modelling on a reverse osmosis membrane in the purification of pretreated olive mill wastewater by adapted crossflow blocking mechanisms. Journal of Membrane Science 544, 108-118, 2017.

OH, B.S.; JUNG, Y.J.; OH, Y.J.; et al. Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. Science of the Total Environment, 367, 681-693, 2006.

OLIVEIRA, E.E.M. Avaliação de membranas de nanofiltração para o tratamento de rejeito radioativo líquido. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 136 p., 2013.

OLMEZ-HANCI, T.; DURSUN, D.; AYDIN, E.; ARSLAN-ALATON, I.; GIRIT, B.; MITA, L.; DIANO, N.; MITA, D. G.; GUIDA, M. S2O82–/UV-C and H2O2/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. Chemosphere 119, 115-123, 2015.

OZAKI, H; LI, H. Rejection of organic compounds by ultralow pressure reverse osmosis membrane. Water Res 2002;36(1):123–30.

PARK, C. M.; HEO, J.; YOON, Y. Oxidative degradation of bisphenol A and 17α -ethinyl estradiol by Fenton-like activity of silver nanoparticles in aqueous solution. Chemosphere, 168, 617-622, 2017.

PARK, S.; BAEK, SANG-SOO; PYO, J. C.; PACHEPSKY, Y.; PARK, J.; CHO, K.H. Deep neural networks for modeling fouling growth and flux decline during NF/RO membrane filtration. Journal of Membrane Science 587, 117164, 2019a.

PARK, J.; JEONG, K.; BAEK, S.; PARK, S.; LIGARAY, M.; CHONG, T.H.; CHO, K.H. Modeling of NF/RO membrane fouling and flux decline using real-time observations. Journal of Membrane Science 576, 66-77, 2019b.

PASCOE, D.; CARROLL, K.; KARNTANUT, W.; WATTS, M. M. Toxicity of 17α -Ethinylestradiol and Bisphenol A to the Freshwater Cnidarian Hydra vulgaris. Archives of environmental contamination and toxicology, 43, 56-63, 2002.

PAYNE, M. The Effect Of Bisphenol-A Concentrations On The Heart Rate Of Daphnia Magna. South Carolina Junior Academy of Science, 276, 2016.

PEREIRA, A. S. G.; SANTOS, S. F. M.; MOREIRA, E. D. T. Bisfenol A: Detecção em água potável e eficiência na remoção utilizando filtros comerciais. XX Congresso de Engenharia Química-COBEQ, 2014.

PEREZ-GONZALEZ, A.; URTIAGA, A.M.; IBANEZ, R.; ORTIZ, I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. Water res. 46, 267-283, 2012.

PETRIE, B.; BARDEN, R. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. Water Research, v. 72, p. 3-27, 2015.

PUBCHEM DATABASE. National Center for Biotechnology Information. Ethinyl estradiol, CID=5991, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethinyl-estradiol (accessed on Jan. 30, 2020).

RACAR, M.; DOLAR, D.; SPEHAR, A.; KOSUTIC, K. Application of UF/NF/RO membranes for treatment and reuse of rendering plant wastewater. Process Saf. Environ. Prot. 105, 386-392, 2017.

REIF, R.; SUAIREZ, S.; OMIL, F.; et al. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. Desalination, v. 221, p. 511–517, 2008.

REN, D.; HUANG, B.; XIONG, D.; HE, H.; MENG, X.; PAN, X. Photodegradation of 17αethynylestradiol in dissolved humic substances solution: Kinetics, mechanism and estrogenicity variation. Journal of Environmental Science 54, 196-205, 2017.

REN, D.; CHEN, F.; REN, Z.; WANG, Y. Different response of 17-ethinylestradiol photodegradation induced by aquatic humic and fulvic acids to typical water matrixes. Process Saf. Environ. Prot. 121, 367-373, 2019.

RICHARD, J.; BOERGERS, A. Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. International Journal of Hygiene and Environmental Health, v. 217, p. 506-514, 2014.

RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V.G.; DOLIC, M.B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLIA, P.; RIBEIRO, A.R.L.; MASCOLO, G.; MCARDELL, C.S.; SCHAAR, H.; SILVA, A.M.T.; FATTA-KASSINOS, D. Consolidated

vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. Science of the Total environmental 665, 986-1008, 2019.

RODRIGUES, K. L. T. Development of analytical methodology for the simultaneous determination of emerging microcontaminants in surface waters by gem chromatography coupled to mass spectrometry. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2012.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S. et al. Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: Efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. Journal of Hazardous Materials, v. 282, p. 165–173, 2015.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. Environmental Science and Technology 38, 5476-5483, 2004.

ROSENFELDT, E. J.; CHEN, P.J.; KULLMAN, S.; LINDEN, K.G. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. Science of the Total Environment, v. 377, p. 105-113, 2007.

ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. Environmental. Toxicology Chemistry 15(3), 241–248, 1996.

RUTISHAUSER, B. V.; PESONEN, M.; ESCHER, B. I.; ACKERMANN, G. E.; AERNI, H. R.; SUTER, M. J. F.; EGGEN, R. I. L. Comparative analysis of estrogenic activity in sewage treatment plant effluents involving three in vitro assays and chemical analysis of steroids. Environmental Toxicology and Chemistry 23, 857-864, 2004.

SADMANI, A. H. M. A.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. Influence of naturally occurring dissolved organic matter, colloids, and cations on nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds. Chemosphere 117, 170-177, 2014.

SAHAR, E.; DAVID, I.; GELMAN, Y.; CHIKUREL, H.; AHARONI, A.; MESSALEM, R.; BRENNER, A. The use of RO to remove emerging microppolutants following CAS/UF or MBR treatment of minicipal wastewater. Desalination 273, 142-147, 2011.

SANSEVERINO, J.; GUPTA, R. K.; LAYTON, A. C.; PATTERSON, S. S.; RIPP, S. A.; SAIDAK, L.; SIMPSON, M. L.; SCHULTZ, T. W.; SAYLER, G. S. Use of Saccharomyces cerevisiae BLYES expressing bacterial bioluminescence for rapid, sensitive detection of estrogenic compounds. Applied and Environmental Microbiology, v. 71, p. 4455–4460, 2005. SANSON, A. L. Estudo da Extração e Desenvolvimento de Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por GC-MS e Métodos Quimiométricos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) – Ouro Preto-MG, 2012.

SANTHI, V. A.; SAKAI, N.; AHMAD, E. D.; MUSTAFA, A. M. Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water. Science of the Total Environment 427, 332-338, 2012.

SARKAR, S., ALI, S., REHMANN, L., NAKHLA, G., RAY, M.B. Degradation of Estrone in Water and Wastewater by Various Advanced Oxidation Processes. Journal of Hazardous Materials, 278, 16-24, 2014.

SCHAFER, A.I; MASTRUP, M.; LUNDJENSEN; R. Particle interactions andremoval of trace contaminants from water andwastewaters. Desalination, 147, 243–50, 2002.

SCHAFER, A.I.; NGHIEM, L.D.; OSCHMANN, N. Bisphenol A retention in the direct ultrafiltration of greywater. Journal of Membrane Science 283 233-243, 2006.

SEMIÃO, A. J.C.; SCHÄFER, A. I. Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science 381 132–141, 2011.

SHANMUGANATHAN, S. et al. Experimental evaluation of microfiltration–granular activated carbon (MF–GAC)/nano filter hybrid system in high quality water reuse. Journal of Membrane Science, v. 476, p. 1–9, 2015.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; KUMAR, V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H2O2 and UV/S2O82-oxidation systems. Journal of Environmental Management, 156, 266–275, 2015.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; KUMAR, V. Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H_2O_2) and sodium persulfate (SPS). Journal of Environmental Management, 166, 12-22, 2016.

SILVA, C. G. A. & COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. Química Nova, São Paulo, v. 34, nº. 4, 2011. SILVA, C.P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. Environ. Pollut. 165, 38–58, 2012.

SILVA, G. G. M. Avaliação da qualidade de águas superficiais e de sedimentos quanto à toxicidade e atividade estrogênica. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ - PEAMB, 2015.

SILVA, L. L. S. Utilização de UV/H2O2 e osmose inversa para remoção de estrogênios presentes em esgoto sanitário biotratado. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ - Escola de Química, 2016.

SILVA, L. L. S.; MOREIRA, C. G.; CURZIO, B. A.; DA FONSECA, F. V. Micropollutant

Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review. Journal of Water Resource and Protection 9, 411-431, 2017.

SIMON, A., NGHIEM, L.D., LE-CLECH, P. et al. Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes. Journal of Membrane Science, 340, 16-25, 2009.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202, 156–181, 2007.

SONI, M.G.; CARABIN, I.G.; BURDOCK, G.A. Safety assessment of esters of phydroxybenzoic acid (parabens). Food and Chemical Toxicology, 43, 985–1015, 2005.

SOUZA, E. A.; CAMPOS, B. M.; ROCHA, L. A.; FARIA, E. H.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; SILVA, J. V. L.; OLIVEIRA, M. F. O.; MAIA, I. A. Modificação de membrana de poliamida via sol-gel e incorporação de composto de európio (iii) luminescente. Quim. Nova, 39, 1044-1050, 2016.

SRISURICHAN, S.; JIRARATANANON, R.; FANE, A.G. Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. Journal of Membrane Science 227, 186-194, 2006.

STAPLES, C. A.; DOM, P. B.; KLECKA, G. M.; SANDRA, T. O.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere 36(10), 2149–2173, 1998.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. Water Research 44, 417-426, 2010.

SURI, R.P.S., SINGH, T.S. ABBURI, S.; et al. Influence of Alkalinity and salinity on the sonochemical degradation of estrogen hormones in aqueous solution. Environmental Science Technology, 44, 1373-1379, 2010.

TAHERAN, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C.; VALERO, J. R. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. Science of the Total Environment 547, 60-77, 2016.

TERNES, T. A. et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. The Science of the Total Environment, v. 225, p. 81-90, 1999.

TESKE, S. S.; ARNOLD, R. G. Removal of natural and xeno-estrogens during conventional wastewater treatment. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 7, 107-124, 2008.

TOMPSETT, A.R.; WISEMAN, S.; HIGLEY, E.; PRYCE, S.; CHANG, H.; GIESY, J.P.; HECKER, M. Effects of 17α-ethynylestradiol on sexual differentiation and development of the African clawed frog (*Xenopus laevis*). Comparative Biochemistry and Physiology, Part C 156, 202–210, 2012.

USEPA.National Primary Drinking Water Regulations. EPA, USA, 2009.

VOLKER, C.; GRAF, T.; SCHNEIDER, I. et al. Combined effects of silver nanoparticles and 17α-ethinylestradiol on the freshwater mudsnail Potamopyrgus antipodarum. Environ Sci Pollut Res, 21, 10661-70, 2014.

WARNER, K.E. & JENKINS, J.J. Effects of 17α-ethinylestradiol and bisphenol a on vertebral development in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). Environ. Toxicology and Chem. 26, 732–737, 2007.

WATTS, M.M.; PASCOE, D.; CARROLL, K. Chronic exposure to 17α-ethinylestradiol and bisphenol A-effects on development and reproduction in the freshwater invertebrate Chironomus riparius (Diptera: Chironomidae). Aquatic Toxicology 55,113–124, 2001.

WESSEL, N.; ROUSSEAU, S.; CAISEY, X.; AKCHA, F.; QUINIOU, F. Embryotoxic and genotoxic effects of benzo[a]pyrene, ethinyl oestradiol and endosulfan for Crassostrea gigas embryos. Marine Environmental Research, 66, 64-64, 2008.

WHO.Guidelines for drinking - water quality. fourth edition. WHO, Malta, 2011.

WWF European Toxics Programme Report. Bisphenol A A Known Endocrine Disruptor. 2000. YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H.; NAKASUGI, O. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. Chemosphere, v. 42, p. 415-418, 2001.

YANGALI-QUINTANILLA, V.; SADMANI, A.; MCCONVILLE, M.; KENNEDY, M.; AMY, G. Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. Water Research 43, 2349-2362, 2009.

YANGALI-QUINTANILLA, V. et al. Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. Journal of Membrane Science, v. 362, p. 334–345, 2010. YI, B.; KIM, C.; YANG, M. Biological monitoring of bisphenol A with HPLC/FLD and

LC/MS/MS assays. Journal of Chromatography B. v. 878, p. 2606 – 2610. 2010.

YU, Q.; FENG, L.; CHAI, X.; QIU, X.; OUYANG, H.; DENG, G. Enhanced surface Fenton degradation of BPA in soil with a high pH. Chemosphere, 220, 335-343, 2019.

YUAN, W.; KOCIC, A.; ZYDNEY, A.L. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage–cake filtration model. Journal of Membrane Science 198, 51–62, 2002.

YÜKSEL, S.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. Journal of Hazardous Materials, 263, 307–310, 2013.

ZANETTE, J. C.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; PALÁCIO, S. M.; SCREMIN, F. R.; TORQUATO, A. S.; VIEIRA, M. R. S. A. A study on the removal of prednisone from aqueous solutions by adsorption onto a vegetal activated carbon. Water Science and Technology 78 (11): 2328–2337, 2018.

ZHANG, Z.; FENG, Y.; LIU, Y.; SUN, Q.; GAO, P.; REN, N. Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17α -ethynylestradiol) in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ technology. Journal of Hazardous Materials 181, 1127-1133, 2010.

ZHANG, A. & LI, Y. Removal pf phenolic endocrine disrupting compounds from waste actived sludge using UV, H₂O₂, and UV/ H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. Sci. of the Total Environ. 493, 307-323, 2014.

DOWFILMTEC Tape-Wrapped TW30-4040 Elements for Commercial Applications https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-TW30-4040.pdf (accessed 03 july 2018).

Apêndice 1: Comparação da interação soluto-membrana de soluções aquosas contendo BPA e EE2.

Com o objetivo de avaliar a interação dos compostos com a membrana de osmose inversa (metodologia no capítulo 4), soluções de BPA e EE2 foram permeadas em um sistema de filtração *dead-end* por 5, 10, 15 e 20 bar de pressão (Tabelas Ap1-1 e Ap1-2).

Para as amostras com 10 μ g.L⁻¹ de BPA na água de alimentação, as concentrações de permeado e concentrado a cada pressão de 5, 10, 15 e 20 bar foram 2,5, 3,1, 1,4, 2,0 μ g.L⁻¹ e 4,0, 4,5, 8,5, 3,7 μ g.L⁻¹, respectivamente. Os resultados para amostras com 1000 μ g.L⁻¹ de BPA na água de alimentação foram 400, 500, 450, 480 μ g.L⁻¹ no permeado e 1795, 1200, 1050, 875 μ g.L⁻¹ no concentrado.

Para as amostras com 5 μ g.L⁻¹ de EE2 na água de alimentação, as concentrações de permeado e concentrado a cada pressão de 5, 10, 15 e 20 bar foram 0,1, 0,5, 0,3, 0,3 μ g.L⁻¹ e 7,6, 9,4, 8,6, 9,3 μ g.L⁻¹, respectivamente. Os resultados para amostras com 1000 μ g.L⁻¹ de BPA na água de alimentação foram 100, 30, 36, 48 μ g.L⁻¹ no permeado e 2288, 1865, 2090, 2084 μ g.L⁻¹ no concentrado.

Tabela Ap1-1: Fluxos de água e permeado e os tipos de declínio do fluxo devido à filtração de soluções com diferentes concentrações de BPA a
5, 10, 15 e 20 bar (20 °C; pH = 7)

Tipos de declínio do fluxo (%)

P (bar)	C0 (µg.L ⁻¹)	Ji ^a (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jf ^b (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jwi ^c (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jwf ^d (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (L.m ⁻² . h ⁻¹ bar ⁻¹)	Total	Fouling	PC ^e	Resistência membrana (10 ¹² m ⁻¹)	Resistência ao <i>fouling</i> (10 ¹² m ⁻¹)	R (%)
5	10	32,7	29,6	37,1	28,2	5,7	20,3	23,9	-3,6	71	0	72
	1000	22,8	19,3	31,5	23,0	5,8	38,7	27	11,7	70	31,2	65
10	10	70,7	68,0	73,2	65,3	5,6	7,1	10,8	-3,7	71	0	66
	1000	61,8	35,9	62,8	47,6	5,8	42,9	24,2	18,7	70	41,2	62
15	10	116,6	105,9	117,9	92,5	5,6	10,2	21,6	-11,4	71	0	84
	1000	85,6	48,6	91,2	71,9	5,8	46,8	21,2	25,6	70	53,5	61
20	10	142	140,9	159	117,3	5,6	11,4	26,2	-14,8	71	0	77
	1000	105,6	57,2	118	99,4	5,8	51,5	15,8	35,7	70	70	61

P: pressão; C₀: concentração inicial; ^aFluxo inicial do efluente no permeado; ^bFluxo final do efluente no permeado; ^cFluxo da água no permeado antes da permeação da amostra; ^dFluxo da água após a permeação da amostra; ^ePolarização da concentração; R: rejeição

As melhores rejeições do BPA foram alcançadas à 15 e 20 bar de pressão na concentração baixa estudada (84 e 77%) e como observado na Tabela Ap1-1 teve a ocorrência de *fouling* na membrana. Segundo Linares et al. (2011), uma membrana com *fouling* tende a apresentar maior rejeição de compostos neutros hidrofóbicos devido ao aumento da hidrofilicidade induzida pela camada incrustante.

De acordo com, os balanços de massa e o ensaio de adsorção, ocorreu adsorção do composto BPA pela membrana (resultados apresentados no Capítulo 3) e segundo Semião e Shafer (2011) a adsorção é conduzida pela concentração inicial da solução próxima à superfície da membrana, portanto nos ensaios onde houve polarização da concentração (Tabela Ap1-1) observou-se uma diminuição na rejeição do composto. Entretanto foram observadas rejeições baixas onde ocorreram fouling e concentração da polarização (à 15 e 20 bar em alta concentração de BPA), possivelmente devido à adsorção do BPA pela membrana e posterior dessorção no permeado. Todavia, quando a pressão operacional aumenta, o fluxo através da membrana também aumenta e, portanto, a massa hormonal adsorvida na superfície da membrana aumenta, reduzindo sua retenção (SEMIÃO & SHAFER 2011). Como mencionado anteriormente o composto BPA de acordo com o balanço de massa apresentou adsorção na membrana, sendo de 35, 101, 90 e 120 mg.m⁻² em 5, 10, 15 e 20 nas amostras permeadas com 1000 µg.L⁻¹ na alimentação. Portanto, é possível dizer que com o aumento do fluxo a adsorção aumentou resultando na dimuição da rejeição (SEMIÃO & SHAFER 2011). Ainda na Tabela Ap 1-1 a resistência ao *fouling* aumentou com o aumento da concentração, o que corrobora com Park et al. (2019a).

Tabela Ap1-2: Fluxos de água e permeado e os tipos de declínio do fluxo devido à filtração de soluções com diferentes concentrações de EE2 a 5
10, 15 e 20 bar (20 °C; $pH = 7$)

	Tipos de declínio do fluxo (%)													
P (bar)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	Ji ^a (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jf ^b (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jwi ^c (L.m ⁻² . h ⁻¹)	J wf ^d (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (L.m ⁻² . h ⁻¹ bar ⁻¹)	Total	Fouling	PC ^e	Resistência membrana (10 ¹² m ⁻¹)	Resistência ao <i>fouling</i> (10 ¹² m ⁻¹)	R (%)		
5	5	28,0	24,3	28,1	23,7	5,6	13,3	15,6	-2,3	71,2	11,0	98		
	1000	26,1	21,1	29,4	29,8	5,7	28,2	-1,4	29,6	70,2	21,1	90		
10	5	59,2	55,9	58,5	58,5	5,6	4,6	0,1	4,5	71,2	0,4	90		
	1000	57,5	50,5	67,2	65,5	5,7	24,9	2,6	22,3	70,2	7,8	97		
15	5	91,2	84,3	91,3	67,5	5,6	7,6	26,07	-18,4	71	0	94		
	1000	79,5	68,3	96,1	91,4	5,7	28,9	4,9	24,0	70	16,7	97		
20	5	132,9	123,6	115,7	82,7	5,6	-6,8	28,5	-35,3	71	0	94		
	1000	108,1	93,4	129,3	111,8	5,7	27,8	13,5	14,2	70	14,7	96		

P: pressão; C₀: concentração inicial; ^aFluxo inicial do efluente no permeado; ^bFluxo final do efluente no permeado; ^cFluxo da água no permeado antes da permeação da amostra; ^dFluxo da água após a permeação da amostra; ^ePolarização da concentração; R: rejeição

Como mencionado anteriormente, Semião e Shafer (2011) relatam que a adsorção é conduzida pela concentração inicial da solução próxima à superfície da membrana, enquanto que a retenção é conduzida pelo módulo de polarização inicial. À 5 bar, a solução de alimentação com maior concentração de EE2 gerou maior polarização da concentração próxima à superfície da membrana, resultando em diminuição da rejeição, porém houve adsorção de 7 mg.m⁻² pela membrana (Tabela Ap1-2). No entanto, o mesmo não ocorreu a 10, 15 e 20 bar, onde foram observados *fouling* junto com a polarização da concentração para a solução com maior concentração de EE2. Portanto, neste caso, a rejeição foi alta e não houve muita dessorção de soluto no lado do permeado da membrana (COMERTON et al. 2007) (Tabela Ap1-2). Houve uma adsorção de EE2 na superfície da membrana de 32, 10,6 e 9,8 mg.m⁻² em 10, 15 e 20 bar, respectivamente.

No caso em que a rejeição foi maior (98%), ocorreu o fenômeno *fouling*, uma vez que, segundo Linares et al. (2011), uma membrana com *fouling* tende a apresentar maior rejeição de compostos neutros hidrofóbicos devido ao aumento da hidrofilicidade induzida pela camada incrustante.

Ainda na Tabela Ap1-2 foi possível observar que nas amostras com maior concentração de EE2, com o aumento do fluxo, o *fouling* aumentou e consequentemente a resistência ao *fouling* diminuiu, tal acontecimento foi observado por Park et al., (2019b). Além disso, a resistência ao *fouling* aumentou com o aumento da concentração (PARK et al., 2019a).

Ao avaliar os dois compostos e seus mecanismos de rejeição, ambos foram exclusão por tamanho e adsorção, porém o BPA apresentou mais afinidade pela membrana do que o EE2, pois foram obtidas concentrações maiores de BPA adsorvidas na membrana em todas as pressões e concentrações estudadas através do balanço de massa. Sendo que devido a essa afinidade os percentuais de rejeição do BPA foram baixos, pois houve dessorção do composto no permeado da membrana. Entretanto, para o EE2 o processo de adsorção ocorreu, sendo que não houve muita dessorção no permeado da membrana e com isso a rejeição foi alta, o que pode ser explicado através da pouca interação do composto com a membrana.

As Tabelas Ap1-3 e Ap1-4 resume os valores de K, J0 e R² para todas as condições de filtragem, onde foram aplicados o modelo de Hermia aos processos avaliados. Os valores mais altos de R² indicam uma melhor adaptação dos dados experimentais observados ao modelo correspondente. Os melhores modelos de ajuste para as amostras contendo BPA foi filtragem de bloqueio com torta nas pressões e concentrações estudadas (Tabela Ap1-3). Entretanto, para as amostras de EE2 foram os de filtragem de bloqueio padrão e os de filtragem de bloqueio com torta (Tabela Ap1-4). Como esperado, para a solução de alimentação com maior concentração

do composto, a filtração e a formação de torta desempenham um papel importante na descrição do fenômeno *fouling*, sugerindo mais uma vez que a deposição do composto na superfície da membrana é a principal causa do declínio do fluxo ao longo do tempo.

	Model													
		Filtr	Filtração bloqueio completo			Filtração bloqueio padrão			Filtração bloqueio intermediário			Filtração com torta		
P (bar)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	
5	UP	33,50	0,002	0,61	33,50	0,0022	0,63	33,50	0,0011	0,62	33,50	0,0050	0,64	
5	10	32,7	0,0006	0,86	32,7	0,0007	0,87	32,7	0,0003	0,87	32,7	0,0014	0,88	
5	1000	22,8	0,0027	0,99	22,8	0,0029	0,99	22,8	0,0014	0,99	22,8	0,0063	0,99	
10	10	70,7	0,0003	0,50	70,7	0,0003	0,50	70,7	0,0001	0,50	70,7	0,0006	0,50	
10	1000	61,8	0,0031	0,82	61,8	0,0047	0,86	61,8	0,0019	0,84	61,8	0,0144	0,89	
15	10	116,6	0,0011	0,96	116,6	0,0011	0,96	116,6	0,0006	0,96	116,6	0,0025	0,96	
15	1000	85,6	0,0065	0,91	85,6	0,0104	0,94	85,6	0,0041	0,93	85,6	0,0337	0,96	
20	10	142	0,0003	0,34	142	0,0003	0,34	142	0,0001	0,34	142	0,0006	0,34	
	1000	105,6	0,0067	0,91	105,6	0,0114	0,94	105,6	0,0044	0,92	105,6	0,0386	0,96	

Tabela Ap1-3: Modelo de Hermia para descrever o mecanismo *fouling* (valores K, J0 e R²) do composto BPA nas pressões estudadas

UP: ultrapura

		Model												
	-	Filtr	Filtração bloqueio completo			Filtração bloqueio padrão			Filtração bloqueio intermediário			Filtração com torta		
P (bar)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	
5	UP	33,50	0,002	0,61	33,50	0,0022	0,63	33,50	0,0011	0,62	33,50	0,0050	0,64	
5	5	28,00	0,0002	0,85	28,00	0,0003	0,90	28,00	0,0001	0,89	28,00	0,0008	0,90	
5	1000	26,12	0,0002	0,93	26,12	0,0002	0,94	26,12	0,0001	0,93	26,12	0,0005	0,94	
10	5	59,20	0,0003	0,98	59,20	0,0003	0,98	59,20	0,0002	0,98	59,20	0,0006	0,98	
10	1000	57,51	0,0003	0,93	57,51	0,0003	0,94	57,51	0,0002	0,93	57,51	0,0007	0,94	
15	5	91,2	0,0005	0,89	91,2	0,0006	0,90	91,2	0,0003	0,90	91,2	0,0013	0,90	
15	1000	79,5	0,001	0,91	79,5	0,0012	0,92	79,5	0,0005	0,91	79,5	0,0028	0,92	
20	5	132,9	0,0006	0,88	132,9	0,0007	0,89	132,9	0,0003	0,89	132,9	0,0015	0,89	
	1000	108,1	0,0013	0,87	108,1	0,0015	0,88	108,1	0,0007	0,87	108,1	0,0035	0,89	

Tabela Ap1-4: Modelo de Hermia para descrever o mecanismo *fouling* (valores K, J0 e R²) do composto EE2 nas pressões estudadas

UP: ultrapura

Apêndice 2: Caracterização da membrana nova e após a permeação das amostras

METODOLOGIA

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contato e potencial zeta

As metodologias estão descritas no item 5.2.2.

Análise térmica

Com o objetivo de verificar o perfil de degradação das amostras e se houve adsorção dos compostos pela membrana, as análises termogravimétricas das membranas após a permeação das amostras contendo BPA e EE2 nas concentrações de 10 e 1000 μ g.L⁻¹ foram realizadas em equipamento TA modelo Q500, conduzidas na faixa de temperatura de 30°C a 700°C, em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 60 mL.min⁻¹, a 10°C.min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A camada superior das membranas foi analisada antes e após a permeação das soluções de BPA e EE2 nas duas concentrações estudadas. A caracterização se inicia pela identificação e discussão dos grupos funcionais presentes na membrana através da análise da sua estrutura química (FTIR - metodologia no Capítulo 5). Os espectros FTIR do composto puro, da membrana nova, da membrana após a permeação da solução com 10 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ de BPA são apresentados na Figura Ap2-1. Os espectros dos ensaios com o EE2 foram apresentados no Capítulo 5.



Figura Ap2-1: Espectros FTIR do composto puro, da membrana nova, da membrana após a permeação da solução com 10 μ g.L⁻¹ e 1000 μ g.L⁻¹ de BPA.

Os espectros do BPA apresentaram bandas características aos grupos hidroxila (3400-3200 cm⁻¹), ligações C-H de sistemas alifáticos (2965-2850 cm⁻¹), C=C de aromáticos (1598,4, 1508,7 e 1445,9 cm⁻¹), deformação angular da hidroxila (1361,5 cm⁻¹), fenóis (1217,7 cm⁻¹), ésteres aromáticos e vinílicos (1083,7 cm⁻¹) e C-O de ésteres aromáticos e vinílicos (1013,7 cm⁻¹). As bandas 825,6 e 758,2 cm⁻¹, são referentes ao anel aromático.

Os espectros da camada seletiva da membrana nova de poliamida mostram bandas características de alongamento C=O (amida I), flexão no plano NH (amida II) e alongamento C=O (amida I) ligado ao hidrogênio, que corresponde aos picos em 1660, 1540, 1610 cm⁻¹, respectivamente (LIU et al. 2019). Segundo Oliveira (2013) a membrana de poliamida tem se tornado referência quando o assunto é eficiência na barreira de rejeição devido a sua alta seletividade.

Na Figura Ap2-1 observou-se um aumento da intensidade da banda no comprimento de onda 3440 cm⁻¹ com o aumento da concentração de BPA na amostra, sendo esta uma banda correspondente a uma vibração de estiramento -OH (BORTHAKUR et al. 2018) e do próprio composto puro (BPA). Portanto, possivelmente através do FTIR foi detectado a adsorção do composto pela membrana.

Observa-se que os perfis das membranas analisadas são comparáveis entre si, uma vez que os espectros são sobrepostos, portanto a integridade química da superfície das membranas foi mantida após a permeação das soluções.



Figura Ap2-2: Perfis de degradação térmica da membrana nova, composto puro e da membrana após a permeação das soluções (**a**) membrana nova, BPA puro e membrana após permeação de 10 μg.L⁻¹ de BPA e (**b**) membrana nova, BPA puro e membrana após permeação de 1000 μg.L⁻¹ de BPA.

Pelo perfil da curva TG o composto BPA apresenta-se seco. Segundo dados da literatura esse material sofre fusão em torno de 158°C e logo depois ebulição na faixa de 220°C (STAPLES et al., 1998). Verifica-se pela curva DTG que a perda de massa do poluente, por ebulição, inicia-se em 140°C e se estende até aproximadamente 280°C quando, em função da rápida ebulição e da ação do gás de arraste, a massa é perdida rapidamente em sua totalidade.

A análise térmica mostrou que a membrana utilizada apresentou duas etapas de perda de massa, caracterizada pela derivada de massa (DTG). A decomposição é iniciada aproximadamente à 307°C e ocorreu em duas etapas, ambas observadas através da DTG, o que corrobora com os resultados apresentados por Souza et al. (2016). Já para o BPA a perda de massa por ebulição, iniciou em 140°C e se estendeu até aproximadamente 280°C quando, em função da rápida ebulição e da ação do gás de arraste, a massa foi perdida rapidamente em sua totalidade.

As curvas TG e DTG da membrana pura e das membranas após a permeação das soluções de BPA são parecidas, ou seja, apresentam duas etapas de perda de massa referentes as suas decomposições. A adsorção do poluente na membrana não foi observada porque na faixa de temperatura de volatilização do composto (150 a 280°C) não foi observada perda de massa na curva TG correspondente na membrana usada, possivelmente devido as concentrações de estudo serem baixas para o método de análise.

A Figura Ap2-3 apresenta os resultados da análise térmica da membrana nova, do EE2 e das membranas utilizadas para permear as soluções de EE2 nas duas concentrações (10 e 1000 μ g.L⁻¹).



Figura Ap2-3: Perfis de degradação térmica da membrana nova, composto puro e da membrana TW30 após a permeação das soluções (**a**) membrana nova, EE2 puro e membrana após permeação de $10 \ \mu g.L^{-1}$ de EE2 e (**b**) membrana nova, EE2 puro e membrana após permeação de $1000 \ \mu g.L^{-1}$ de EE2.

Pelo perfil da curva TG o composto EE2 apresenta-se seco. Em torno de 80°C a amostra perde água de hidratação, o que pode ser verificado pelo pico DTG correspondente nessa faixa de temperatura. Segundo dados da literatura esse material sofre fusão em torno de 183°C e logo depois ebulição na faixa de 457°C (PUBCHEM DATABASE). Verifica-se pela curva DTG que a perda de massa do composto, por ebulição, inicia-se em 170°C e se estende até aproximadamente 290°C quando, em função da ebulição e da ação do gás de arraste, a massa é perdida rapidamente em sua totalidade.

As curvas TG e DTG da membrana pura e das membranas após a permeação das soluções de EE2 são parecidas, ou seja, apresentam duas etapas de perda de massa referentes as suas

decomposições. A adsorção do poluente na membrana não foi observada porque na faixa de temperatura de volatilização do composto (150 a 300°C) não foi observada perda de massa na curva TG correspondente na membrana usada, possivelmente devido as concentrações de estudo serem baixas para o método de análise.

A natureza hidrofílica/hidrofóbica da membrana foi analisada através do ângulo de contato da superfície da membrana. O valor obtido foi de 56,1° que significa hidrofilicidade (ângulo de contato menor que 90°), ou seja, a membrana apresenta afinidade com a água (Tabela Ap2-1).

Tabela Ap2-1: Variação do ângulo de contato da membrana após a permeação das amostras deBPA e EE2.

Amostra	Ângulo de contato
Membrana nova	56,1°
Membrana após permeação de 10 µg.L ⁻¹ BPA	57,7°
Membrana após permeação de 1000 µg.L ⁻¹ BPA	55°
Membrana após permeação de 10 µg.L ⁻¹ EE2	60,5°
Membrana após permeação de 1000 µg.L ⁻¹ EE2	58,6°

O ângulo de contato variou pouco com a permeação das amostras, de 55° a $60,5^{\circ}$, porém permaneceu abaixo dos 90° mantendo a membrana hidrofílica (Tabela Ap2-1).

O potencial zeta analisa a carga superficial da membrana em relação à variação de pH do meio. Portanto, observou-se na Figura Ap2-4 que a membrana utilizada apresentou carga negativa em praticamente toda a variação de pH. Após a permeação das amostras foi observado uma mudança no ponto isoelétrico.



Figura Ap2-4: Potencial zeta da membrana nova e das membranas após a permeação das soluções nas duas concentrações estudadas (a) membrana nova e amostras contendo BPA (b) membrana nova e amostras contendo EE2.

As soluções de BPA tratadas apresentaram pH variando de 5,7 a 7,7 e nessa faixa de pH a membrana está carregada negativamente (Figura Ap2-4a). Portanto, não houve repulsão e nem atração pela membrana, visto que a molécula de BPA se encontrava em sua forma neutra no pH da solução permeada. Para as amostras contendo EE2 (Figura Ap2-4b), a discussão é a mesma, pois o pH das soluções tratadas variaram de 5,1 a 7 e o composto se encontrava na sua forma neutra.

Com a presença do BPA na membrana, mesmo nas duas concentrações testadas, foi possível observar uma mudança no potencial zeta com a variação do pH do meio, ao comparar os perfis das membranas usadas com o perfil descrito pela membrana nova (Figura Ap2-4a). Tal acontecimento também foi observado nas amostras contendo EE2 (Figura Ap2-4b), sendo que a mudança foi maior na membrana após permeação da concentração maior (1000 µg.L⁻¹).

Todas as membranas usadas tanto na permeação das amostras de BPA quanto de EE2 apresentaram um aumento do pontencial zeta no pH em torno de 7,0, ao comparar com o perfil descrito pela membrana nova. Tal acontecimento se deve ao *fouling* presente na membrana (PARK et al., 2019b).

						BP	A					
Exp.			R1 (j	ug.L ⁻¹)			R2 (µg.L ⁻¹)					
Soluções	Inj. 1	Inj. 2	Inj. 3	Média	Conc. final	Conc. Inicial	Inj.1	Inj. 2	Inj. 3	Média	Conc. final	Conc. Inicial
500 ng.L ⁻¹	264,3	258,2	253,1	258,5	0,5	0,5	250,4	257,4	254,9	254,2	0,5	0,5
5 μg.L ⁻¹	3100,0	3155,8	3156,7	3137,5	6,3	7,7	5898,1	5982,0	5989,1	5956,4	11,9	7,7
20 µg.L ⁻¹	12503,5	12427,1	12852,6	12594,4	25,2	30,0	12934,7	12822,0	12858,6	12871,8	25,7	30,0
						E	2 2					
500 ng.L ⁻¹	220,0	210,3	202,0	210,8	0,4	0,5	209,0	206,6	203,3	206,3	0,4	0,5
5 μg.L ⁻¹	2320,3	2325,7	2355,2	2333,7	4,7	5,0	2307,0	2295,8	2205,1	2269,3	4,5	5,0
20 µg.L ⁻¹	8393,0	8335,3	8306,3	8344,9	16,7	20,0	4585,7	4505,7	4525,2	4538,9	9,1	20,0

Apêndice 3: Resultados do ensaio de recuperação do cartucho

Continuação

						BPA			
Exp.			R3 (µg.L ⁻¹)			Média	DECUDEDAÇÃO	ΜΈΡΙΑ
Soluções	Inj. 1	Inj. 2	Inj. 3	Média	Conc. final	Conc. Inicial	concentração final (µg.L ⁻¹) (%)	(%)	
500 ng.L ⁻¹	249,8	245,7	240,9	245,5	0,5	0,5	0,5	101,1	
5 μg.L ⁻¹	6038,7	6026,0	5999,8	6021,5	12,0	7,7	10,1	130,9	108,1
20 µg.L ⁻¹	15198,4	15132,6	14984,7	15105,2	30,2	30,0	27,7	92,3	
						EE2			
500 ng.L ⁻¹	235,7	237,0	237,8	236,8	0,5	0,5	0,4	87,2	
5 μg.L ⁻¹	2284,7	2274,8	2260,1	2273,2	4,5	5,0	4,6	91,7	88,7
20 µg.L ⁻¹	9106,2	9115,6	9057,2	9093,0	18,2	20,0	17,4	87,2	

			Mix 10 $\mu g L^{-1}$ hj 1 (J.L^{-1})Inj 2 ($\mu g.L^{-1}$)Inj 3 ($\mu g.L^{-1}$)Conc. Final ($\mu g.L^{-1}$)Média Conc. Final ($\mu g.L^{-1}$)DesvioC/C0 $876,8$ 2874,02866,95,75,60,12866,9 $876,8$ 2874,02866,95,75,60,167 $876,8$ 2874,62861,85,75,60,167												
Composto	Amostras	Inj 1 (µg.L ⁻¹)	Inj 2 (µg.L ⁻¹)	Inj 3 (µg.L ⁻¹)	Conc. Final (µg.L ⁻¹)	Média Conc. Final (µg.L ⁻¹)	Desvio	C/Co							
	Branco 1	2876,8	2874,0	2866,9	5,7	5.6	0.1								
	Branco 2	2762,2	2767,1	2783,0	5,6	5,0	0,1								
RDA	C0 1	2876,8	2874,6	2861,8	5,7	57	0.1	0.7							
DIA	C0 2	2792,1	2794,1	2791,7	5,6	5,7	0,1								
	C1	1892,7	1897,0	1899,6	3,8	2 0	0.1								
	C2	1894,6	1841,3	1843,1	3,7	3,8	0,1								
	Branco 1	2933,8	2935,5	2926,0	5,9	5.2	0.0								
	Branco 2	2304,4	2318,0	2323,6	4,6	5,2	0,9								
FF?	C0 1	2415,5	2414,8	2405,7	4,8	5.0	0.3	0.4							
	C0 2	2170,6	2169,7	2168,4	4,3	5,0	0,3	0,4							
	C1	1110,5	1120,5	1125,0	2,2	2.1	0.2								
	C2	992,7	1000,0	999,3	2,0	$\angle,1$	0,2								

Apêndice 4: Resultados do ensaio de adsorção em garrafa da membrana de OI

Continuação

				Mi	ix 1000 μg.L ⁻¹			
Composto	Amostras	Inj 1 (µg.L ⁻¹)	Inj 2 (µg.L ⁻¹)	Inj 3 (µg.L ⁻¹)	Conc. Final (µg.L ⁻¹)	Média Conc. Final (µg.L ⁻¹)	Desvio	C/Co
	Branco 1	1553,7	1547,4	1555,2	1552,1	1540.2	4.0	
	Branco 2	1542,5	1547,6	1549,3	1546,5	1349,5	4,0	
DDA	C0 1	1587,2	1585,3	1590,2	1587,6	1570.0	29,3	0,5
DFA	C0 2	1545,7	1545,6	1547,0	1546,1	1370,0		
	C1	696,0	943,9	1273,1	971,0	750.0	08.0	
	C2	689,0	691,0	1113,5	831,2	730,0	98,9	
	Branco 1	9926,3	9931,2	9919,8	992,6	0026	0.1	
	Branco 2	9911,8	9944,2	9925,7	992,7	992,0	0,1	
FF7	C0 1	10113,9	9480,0	8675,6	942,3	1000.0	45.0	07
EE2	C0 2	10051,2	10087,5	10078,6	1007,2	1000,0	43,9	0,7
	C1	6315,7	6325,7	6324,9	632,2	700.0	41.6	
	C2	6940,2	6903,7	6889,0	691,1	700,0	41,6	

Pressão (bar)	Corrente	Volume (L)	Conce	s ensaios	BPA + EE2 (μg.L ⁻¹) condição 2			
			BPA 10 µg.L ⁻¹	BPA 1000 µg.L ⁻¹	EE2 5 μg.L ⁻¹	EE2 1000 µg.L ⁻¹	BPA	EE2
	Alimentação (µg.L ⁻¹)	1,83	9	1200	3,1	1126		
	Permeado (µg.L ⁻¹)	1	2,5	400	0,1	100		
5	Concentrado (µg.L ⁻¹)	0,83	4	1795	7,6	2288		
	Entrada (µg)		16,5	2196	5,7	2061		
	Saída (µg)		5,8	1890	6,4	1999		
	Alimentação (µg.L-1)	1,83	9	1300	4	996		
10	Permeado (µg.L ⁻¹)	1	3,1	500	0,5	30		
	Concentrado (µg.L-1)	0,83	4,5	1200	9,4	1865		
	Entrada (µg)		16,47	2379	7,3	1823		
	Saída (µg)		6,835	1496	8,3	1578		
	Alimentação (µg.L-1)	1,83	9	1148	4,7	1186	7,6	4,3
	Permeado (µg.L ⁻¹)	1	1,4	450	0,3	36	3,2	2,0
15	Concentrado (µg.L-1)	0,83	8,5	1050	8,6	2090	7,9	5,0
	Entrada (µg)		16,47	2101	8,6	2170	13,91	7,87
	Saída (µg)		8,455	1322	7,4	1771	9,76	6,15
	Alimentação (µg.L-1)	1,83	9	1224	4,8	1188		
	Permeado (µg.L ⁻¹)	1	2	480	0,3	48		
20	Concentrado (µg.L-1)	0,83	3,7	875	9,3	2084		
	Entrada (µg)		16,47	2240	8,8	2174		
	Saída (µg)		5,071	1206	8,0	1778		

Apêndice 5: Balanço de massa do Processo de Separação por Membranas

ANEXO I



Journal of Water Resource and Protection, 2017, 9, 411-431
http://www.scirp.org/journal/jwarp
ISSN Online: 1945-3108
ISSN Online: 1945-3108
ISSN Online: 1945-3108

Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review

Larissa L. S. Silva, Carolina G. Moreira, Bianca A. Curzio, Fabiana V. da Fonseca

Chemistry School, Rio de Janeiro Federal University, Rio de Janeiro, Brazil

Email: larissaloureiross@hotmail.com

How to cite this paper: Silva, L.L.S., Moreira, C.G., Curzio, B.A. and da Fonseca,

F.V. (2017) Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review. *Journal of Water Resource and Protection*, **9**, 411-431. https://doi.org/10.4236/jwarp.2017.95027

Received: August 15, 2016

Accepted: April 14, 2017

Published: April 17, 2017

Copyright © 2017 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

Open Access

Abstract

Micropollutants are defined as contaminants found in trace concentrations in water bodies that are persistent and bioactive, meaning they are not completely biodegradable and cannot be removed by conventional water treatment methods. Because of these aspects, their detection and removal pose a challenge to the scientific community. Among them are endocrine disruptors, drugs, agricultural chemicals, personal grooming products, industrial additives and others. These micropollutants are the cause for global concern, because their presence in water supply systems is suspected of causing health problems in humans and animals. To develop efficient techniques to remove them, it is fundamental to understand their physico-chemical properties and the available treatment types and conditions. Membrane separation processes (MSPs) and advanced oxidation processes (AOPs) are the focus of this literature review, as potential treatment methods to remove micropollutants. The former process stands out for high rejection rates (above 90%) of various micropollutants, but it generates a concentrated secondary waste stream. In turn, the latter process can remove micropollutants without generating secondary wastes, and can also be applied and combined with other treatment methods.

Keywords

Micropollutants, MSP, AOP

1. Introduction

In recent decades, the presence of many substances in water bodies that can harm human and animal health has caused the growing concern. Among these sub- stances are emerging micropollutants, present in both industrial and household wastewater in vestigial quantities, with concentrations ranging in scale from $\mu g \cdot L^{-1}$ and $ng \cdot L^{-1}$. Some of these compounds known as Endocrine Disrupters (ED) are considered exogenous agents that interfere with the synthesis, secre- tion, transport, binding and action or elimination of natural hormones in the body which are responsible for maintenance, reproduction, development, and/or behavior organisms [1]. Among the sources of these substances are pharmaceut- ical products, personal grooming products, steroid hormones, industrial chemi- cals, pesticides and many other substances.

Many researchers have investigated the effect of these substances in water bo- dies, observing harmful effects on humans and animals, such as endocrine sys- tem anomalies, cancer, reduction of sperm quantity and endometriosis, among others [2] [3]. Furthermore, micropollutants can act synergistically with other substances, aggravating the negative effects [4].

Strategic programs for the development of detection protocols and regulatory laws that include the ED as the imminent risk to the health of animals and hu- mans have been proposed, including "Twotier Endocrine Disruptor Screening" (EDSP-USEPA), "Strategic Programs on Endocrine Disruptors" (SPEED—Japan Environment Agency), and "21 Joint Working Group on Endocrine Disrupters Testing and Assessment" (EDTA-OECD) [5].

The presence of micropollutants in aquatic environments has also been asso- ciated with the development of resistance to antibiotics by microorganisms. How- ever, because of their low concentrations and wide diversity of types, the me- thods to detect and analyze micropollutants are not always precise, posing a cha- llenge to wastewater treatment facilities [6] [7]. Figure 1 shows the route of en- vironmental contamination by micropollutants. Sorption in sediments of rivers,


Figure 1. Environmental contamination route by micropollutants.



bioaccumulation and biomagnification can be considered; there are many works that relate these phenomenon [8] [9]. Despite the difficulty of degradation, sev- eral reactions can occur in the natural environment, such as photolysis (break- down of substances by presence of sunlight), biodegradation (the presence of or- ganic wastes favors proliferation of microorganisms) and hydrolysis (highly po- lar molecules). These reactions can generate active substances or biologically in- active, e.g. the natural estrogens are excreted by human body in idle and when incorporated into the environment so go to form active, may cause deleterious effects to biota around [2] [8]. Another phenomenon that must also be considered is the volatilization compound to the atmosphere.

The technologies used by water treatment stations (WTS) and wastewater treatment stations (WWTS) are generally not effective in removing these micro- pollutants, because many are hard to separate and/or resistant to degradation. Compounding this problem, no monitoring is conducted for the majority of these contaminants, which are typically only present in trace levels [10].

Therefore, it is necessary to develop new technologies for removing micropo- llutants, to prevent their bioaccumulation and the consequent aggravation of the deleterious effects on human and animal health. Recently, membrane separation processes (MSP) and advanced oxidation processes (AOP) are becoming con- solidated as effective technologies to remove micropollutants.

The application of MSP, with nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes is growing among tertiary treatment methods, especially for use by wastewater/sewage treatment plants. The high purity of the treated water is due to the ability of these membranes to separate salts (RO) and organic compounds with low molecular weight (NF).

The AOP, especially those involving ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and/or ozone, have been widely studied and found to be highly efficient in re- moving micropollutants. The main advantage of this process is the possibility of complete mineralization of the organic matter without generating secondary wastes and sludge.

2.Membrane Separation Process

Membranes are known as selective barriers that separate two phases and restrict the transport of various chemicals [11]. The most important property of mem- branes is their ability to control the rate of permeation of different species [12].

The separation mechanism depends on the type of membrane, the presence of pores and morphology or structure. There are three forms of separation: size ex- clusion (MF and UF), rejection by difference in solubility and diffusivity (RO) and separation by charge difference between species (Electrodialysis membranes). Especially for NF membranes, occur three mechanisms, because these mem- branes have dense and porous parts, as well as charges on their surface [13].

According to Baker [12], the mechanism of transport through RO membranes is called the solutiondiffusion model. In this model, solutes permeate the mem- brane by dissolving in the membrane material and diffusing down a concentration gradient. Separation occurs because of the difference in solubility and mo- bility of different solutes in the membrane.

The removal of micropollutants by MSP has been amply investigated, espe- cially RO and NF membranes, which can retain dissolved salts and solutes, being adequate for the majority of micropollutants that have molecular weight in the range of 200 - 400 Da [14] [15]. When comparing the removal efficiency of RO and NF membranes, the former can retain a larger number of micropollutants, because their pores are smaller [14]. However, NF membranes have other speci- fic features that favor their use, such as retention efficiency very near that of RO membranes, the possibility of working with greater flows and/or lower pressures, lower fouling rates and lower cost [16] [17] [18].

Table 1 lists the publications that have assessed the removal of micropollu- tants by MSP in different aquatic matrixes.

Factors such as membrane properties, physico-chemical characteristics of the substances targeted for removal, transport mechanism and matrix effect should be taken into consideration when evaluating MSP [14] [19].

The membrane's selectivity can be related to several mechanisms: size exclu- sion, electrostatic repulsion, adsorption, diffusion, solute-solute interaction and fouling. Simon *et al.* [20] assessed the adsorption of ibuprofen by NF and RO membranes and found that this phenomenon is directly linked to the electros- tatic repulsion between the pollutant and membrane and the solution's pH. In other words, reducing the pH to values below the pKa (acid dissociation con- stant) of ibuprofen weakens the electrostatic repulsion, because the membrane becomes positively charged, facilitating the adsorption of ibuprofen inside the membrane, which has a negative surface charge. Shanmugana than *et al.* [21] found higher removal rates (97%) of ionic compounds than nonionic ones (82%) by NF and RO membranes. Therefore, the diffusion phenomenon degrades the membrane's efficiency in removing substances by adsorption.

According to Sahar *et al.* [22], the drug diclofenac was removed by RO membranes (negative surface charge) at rates above 95%, due to the electrostatic re- pulsion between the membrane and this micropollutant. In another study, the same effect was observed when analyzing diclofenac and other drugs as well as personal grooming products whose charges are negative when in solution, such as ibuprofen, glimepiride, naxoprene and sulfametoxazole [19]. The removal ef- ficiency diminished considerably for micropollutants having neutral or positive charges. For example, the removal was near

100% fornaxoprene, versus 20% for acetaminophen (neutral) and 60% for athenolol (positive) [23].

In the case of adsorption, Gur-Reznik *et al.* [24] found that for some sub- stances with low hydrophobicity and high pKa, such as carbamazepine and dia- trizoate, the adsorption by NF and RO membranes is negligible, so the effective mechanism in this case is size exclusion. Linares *et al.* [25] confirmed this possi- bility, indicating that hydrophilic compounds with neutral charges are only weakly adsorbed when fouling is not present. Cartagena *et al.* [17] reported the same phenomenon, confirming that in this case the higher the value of LogKow (octanol-water partition coefficient), the better the removal rates are.

Reference	Matrix	Membrane type	Operation conditions	Micropollutants	Removal
		RO (polyamide)	flow 1.3 m ³ -h ⁻¹ , 75% - 80% recovery, 0.4 - 0.6 bar	chloramphenicol,	
[15]	Secondary treatment effluent	MF/UF ZeeWeed1000 (PVIDF)	flux 0.023 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ , 80.000 m ³ ·d ⁻¹	clofibric acid, gemfibrozil, diclofenac, indomethacine, ketoprofen, etc.	50 - 90
		RO, BW30-4040 (polyamide)	15% recovery, 7.5 bar, permeate flow 7.2 m ³ -h ⁻¹	acetaminophen, ibuprofen, caffeine, nicotine,	
[17]	MBR (FS) effluent// MBR (HF) effluent	NF, NF90-4040 (polyamide)	15% recovery, 5.5 bar, permeate flow 7.2 m ³ -h ⁻¹	carbamazepine, diclofenac, triclosan, 4-octylphenol, 4-t-octylphenol, bisphenol A	50 - 100
		MBR	hollow fiber		
[18]	Second treatment effluent, ultrapure water	NF, NFX (polyamine)	cross-flow, flat sheet, 75% recovery, 2 - 10 bar	norfloxacin, ofloxacina, azithromycin, roxithromycin	>98
[19]	WWTP effluent	NF, NE40, NE70 e NE90 (polyamide)	3-5 bar, retention flow 0.030 m ³ h ⁻¹ , 6 - 10.9 μm·s ⁻¹	acetaminophen, atenolol, carbamazepine, clopidogrel, diclofenac, dilantin, ibuprofen, iopromide,	15 - 98
		polyvinylidene	hollow fiber	glimepiride, naxopren, sulfamethoxazole	
[20]	Synthetic	NF, TFC-SR2, NF-270, NP90		sulfamethoxazole,	5 - 100
	water/NaOCI	RO, BW30	permeate flux 0.054 m ³ m ⁻² h ⁻¹ ; pH 4 - 10	carbamazepine, ibuproten	
[21]	Second treatment effluent	NF, NTR 729HF (polyvinylalcohol/polyamide)	flat sheet, permeate flux 0.0485 m ³ m ⁻² .h ⁻¹ , 4 bar	atenolol, caffeine, carbamazepine, diclofenac, gemfibrozil, naproxen, sulfamethoxazole, trickosan, trimethoprim	99
		RO, TW30-2540 e BW30-400	80% - 90% recovery, flow 22 - 45 m ³ .h ⁻¹ , 8.7 - 12 bar	Salycilic acid, ibupropheno, bisphenol A, diclofenac, cholesterol, sulfamethoxazole,	
[22]	Primary treatment effluent	MBR, UF, ZeeWeed-1000 e ZeeWeed-500	flux 0.01 - 0.047 m ³ m ⁻² .h ⁻¹ , 0.06 - 0.24 bar	sulfamethazine, trimethoprim, erythromycin, clarithromycina, roxithromycin	93 - 99
	Primary treatment	RO, TR70-4021 (polyamide)	10 bar, flow 0.18 m ³ ·h ⁻¹	codeine, carbamazepine, diazepam, ranitidine,	-
[25]	effluent	MBR	retention time 12.5 h	clarithromycin, erithromycin, solfamethorazole, etc.	22

Table 1. Micropollutant removal from different matrixes by distinct membrane separation processes.

```
Continued
```

[24]

[25]	Secondary treatment effluent	RO (polyamide) FO	flat sheet, 15 bar, permeate flow 0.000096 m ³ ·h ⁻¹ , concentrate flow 0.0048 m ³ ·h ⁻¹ , flux 0.007 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ , 2% recovery flat sheet, recirculation flow 0.003 m ² ·h ⁻¹	1,4-dioxin, acetaminophen, metronidaxole, phenazone, caffeine, bisphenol A, carbamazepine, 17a-ethinylestradiol, ibuprofen, naxopren, fenoprofen, amfibroail katoarofen	40 - 100
[26]	WWTP effluent	RO, RE8040-FL (polyamide) UF, P75R (PVDF)	72.6% recovery, permeate flow 3.42 m ³ ·h ⁻¹ permeate flow 9.46 m ³ ·h ⁻¹	atenolol, carbamazepine, caffeine, diclofenac, dilatin, florfenicol, sulfamethoxazole	19 - 99
[27]	Synthetic water		NF, NF-200 e NF-90 (polyamide), flat sheet, 2 and 8% recovery, 2.76 and 4.82 bar, permeate fluxes 0.00018 - 0.0012 m ³ -m ⁻² -h ⁻¹	caffeine, sulfamethoxazole, acetaminophen, carbamazepine, naxopren, ihuprofen, metronidazole, estrone, 17β-estradiol, bisphenol A, nonylphenol, atrazine	21 - 99
[28]	Secondary treatment effluent	RO MF	 73% recovery, permeate flow 50 m³ h⁻¹ 86% recovery, permeate flux 68.33 m³ h⁻¹, inlet flow 79.58 m³ h⁻¹ 	EDTA, nonylphenol, estrone, 17β-estraiol, 17a-ethinylestradiol, tributyltin, naphthalene,	15 - 99
	MBR effluent	NF, NF270-4040	12 - 15% recovery, permeate flow 0.40 - 0.46 m ³ .h ⁻¹ , 5 - 11.8 bar	ibuprofen, ofloxacin, oxytretacyc, erythromycin, propanolol, fluoxetine, etc.	
[29]	Activated Sludge effluent	MBR RO, ULP-4040 (polyamide) MF, HF-66-43-PM500	hollow fiber 65% recovery, permeate flux 0.034 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ hollow fiber, permeate flux 0.323 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	azithromycin, erythromycin, ofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim, acetaminophen, diclofenac, ibuprofen, etc.	70 - 100
[30]	Synthetic water; natural water/UF/Resin/ Coagulation	RO, BM30-400 (polyamide) UF, PVDF	15.5 bar, permeate flux 0.039 - 0.05 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ flux 0.08 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	acetaminophen, atrazine, bisphenol A, caffeine, carbamazepine, cotinine, DEET, 17a-ethinylestradiol, gemfibrozil, ibuprofen, lopressor, progesterone, propylparaben, sulfamethoxazole, triclosan, trimethoyrim	69 - 100
[31]	MBR effluent	RO (polyamide)	21% recovery, 7 bar, flux 0.012 m ³ -m ⁻² -h ⁻¹	amoxicillin, atenolol, caffeine, carbamazepine, dilantin, iopromide, etc.	95 - 100
[32]	Synthetic water, Ontário lake/resin/cation	NF, NE4040-70 (połyamide)	50% recovery, 3.45 - 4.14 bar, permeate flow 0.00061 - 0.00085 m ³ ·h ⁻¹ , flux 0.039 - 0.055 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ , concentrate flow 0.0018 - 0.0025 m ³ ·h ⁻¹	acetaminophen, bisphenol A, carbamazepine, clofibric acid, diethylbestrol, estrone, 17β-estradiol, estriol, sulfamethoxazole	20 - 95
[33]	Drinking water Synthetic water Groundwater	NF, Desal 5DK	10 bar, 100% recovery, 6 h	atrazine, isoproturon, diuron, alachlor, chlorfenvinphos atrazine, alachlor,	95 - 9 9
[34]	Surface water	NF, Desal SDK	10 bar, flux 0.0047 m ³ -m ⁻² -h ⁻¹	pentachlorophenol, estrone, 17β-estraiol, 17α-ethinylestradiol, estriol, progesterone	92 - 100

Reverse Osmosis (RO); Microfiltration (MF); Ultrafiltration (UF); Nanofiltration (NF); Polyvinylidene Fluoride (PVDF); Membrane Bioreactor (MBR); Flat Sheet (FS); Hollow fiber (HF); Forward Osmosis (FO); Sodium hypochlorite (NaOCI); Wastewater Treatment Plant (WWTP).

In contrast, Chon *et al.* [26] analyzed removal of sulfametoxazole (hydrophil-ic) and found that this adsorption should be considered, since even though this substance has a negative charge, when in

solution the membrane removal effi- ciency is low. Further according to them, micropollutants that have neutral charges but high hydrophobicity are easier to remove when using NF mem- branes, which have negative surface charge.

Therefore micropollutants can be classified into groups according to their pKa and LogKow values: neutral hydrophilic, neutral hydrophobic, ionic hydrophilic and ionic hydrophobic [26]. In this respect, for a hydrophilic membrane and a substance with negative charge, the fouling phenomenon helps to retain neutral hydrophobic substances (because the adsorbed layer on the membrane surface serves as an additional barrier) and ionic hydrophilic ones (due to electrostatic repulsion), as well as facilitating adsorption of neutral hydrophilic substances [25].

Different types of materials are used to produce membranes, but polymers are most commonly used for removal of micropollutants from wastewaters and se- wage, because these membranes are less expensive, are versatile regarding con- formation and have high separation performance [12] [14] [35] [36] [37].

For removal of micropollutants, the majority of researchers have used mem- branes made of materials specifically chosen to remove determined substances, such as polyamide membranes (**Figure 1**). These membranes have a negative charge when in contact with substances having neutral pH, thus enhancing their retention of negatively charged compounds. Other types of membranes are also used for different objectives, such as those made of cellulose acetate, which are frequently used to treat effluents with high concentration of chlorine, reaching salt removal rates of 99.5% in desalination applications [12]. However, according to Klüpfel and Frimmel [38], RO membranes produced with cellulose acetate do not have satisfactory performance in removing metamitron, clofibric acid, atra- zine and terbutaline.

In order to improve the effectiveness of polyethersulfone (PES) membranes for mi-cropollutant removal, Kaminska *et al.* [39] inserted "small amounts of single walled carbon nanotubes" in this membrane, which increased the adsorption of bisphenol A and nonylphenol. But, the authors warn about that increase of the pressure can diminish the removal, probably because the porosity of the membrane and the convection through it.

Some authors have investigated the removal of micropollutants by MSP on industrial scale. Sui *et al.* [15] analyzed the removal of 14 compounds at four WTS located in Beijing, China. According to them, all were detected in the in- flows to the stations, with the most abundant being caffeine $(3.4 - 6.6 \ \mu g \cdot L^{-1})$ and DEET (0.6 - 1.2 $\mu g \cdot L^{-1}$). However, they also observed that the station having a tertiary treatment system composed of MF and NF membranes achieved remov- al rates above 90% for the majority of the compounds analyzed. The only com- pounds that were poorly removed, were caffeine (50% - 80%) and mefenamic acid (0% - 50%).

Investigating the same types of membranes, Al-Rifai *et al.* [40] analyzed the removal of 13 micropollutants at a WTS. The substances with the highest con- centrations in the inflow were salicylic acid, ibuprofen and bisphenol-A (6.3 - 38.5 μ g·L⁻¹). Despite these high incoming concentrations, only the last was not removed effectively, showing concentrations in the permeate of 20-464 ng·L⁻¹.

Garcia *et al.* [28] assessed the removal of 20 micropollutants at a WTS equipped with tertiary treatment with MF and RO membranes in sequence, finding that only ibuprofen and nonylphenol were not efficiently removed (<30%), in con- trast to the other substances (>75%). Therefore, they decided to study the re- moval of the two former substances in a pilot plant having a membrane

bioreac- tor (MBR) system followed by a MSP system, alternating with NF and RO mem- branes. The authors observed removal rates of 99%. They concluded that the de- terioration state of the membranes directly affects the removal of micropollu- tants.

The study of new processes on pilot scale provides important information, enabling the prevention of possible operating risks and extrapolation of costs to industrial scale [16] [36]. In this sense, various studies have investigated the treatment of effluents on this scale, with a growing number devoted specifically to removal of micropollutants (**Figure 1**).

Dolar *et al.* [23] investigated the removal of several micropollutants by reverse osmosis after passage through a MBR and observed that all the target com- pounds were below the limit of quantification. Likewise, Cartagena *et al.* [17] obtained high removal rates (>99%) of various classes of micropollutants in the permeates from NF and RO membranes. Corroborating these two studies, Ro-driguez-Mozaz *et al.* [29] attained concentrations below 16 ng·L⁻¹ in a combined system of UF and RO membranes. According to the authors, the use of a MSP to remove micropollutants can be strongly recommended, because unlike AOPs, there is no formation of byproducts and the process also serves as a barrier to possible microorganisms coming from the previous biological system.

However, Sahar *et al.* [22] compared the removal of 11 micropollutants by RO after passage through two types of system: MBR and CAS-UF (a hybrid system of conventional activated sludge and ultrafiltration). The authors concluded that despite the high removal rates (>93%), vestiges of the compounds analyzed were found in the permeate (28 - 223 ng·L⁻¹) as a result of adsorption on the mem- brane. This suggests that the employment of RO is not effective, so other pro- cesses like adsorption in activated carbon and AOPs should be examined.

2. Advanced Oxidation Process

AOP are characterized by the generation of hydroxyl radical (HO•), nonselective oxidant with high reaction potential (Eo = 2.8 V), able to degrade even the most complex organic structures. These processes can be divided into homogeneous (catalyst and substrate or only substrate forming a single phase) and heteroge- neous (catalyst and substrate forming two or more phases, with the catalyst generally being a solid). In turn, the generation of hydroxyl radicals can occur in the presence or absence of ultraviolet radiation [41]. When the reaction is complete, the hydroxyl radicals degrade the organic molecules into CO₂, H₂O and inor- ganic ions [4] [42]. **Figure 2** presents the most used and investigated AOP.

According Kommineni *et al.* [43], in the advanced oxidative processes, two oxidation stages are involved: (1) formation of strong oxidants and (2) the oxi- dizing reaction of these with organic contaminants in water. After the formation of HO•, two types of initial reactions are proposed, abstraction of the hydrogen atom, *i.e.* alkanes or alcohols, to form water or HO• adding in olefins or aro- matics for the opening of the rings [44].

Many studies have been conducted of the removal of micropollutants from wastewaters by advanced oxidation processes. Table 2 lists these papers.

Ozonation is a process widely applied to treat wastewaters containing recalci- trant organic matter. This occurs due to the high oxidation power of ozone (2.07 V), which acts directly on the pollutant molecules, transforming or eliminating them. It can also be combined with UV radiation and/or H_2O_2 treatment, in- creasing the oxidation potential. Ozone's mechanism of action involves direct reactions (ozonolysis) or indirect ones (generation of hydroxyl radicals) and its effectiveness is related to the pH of the sample [45] [46].

Some micropollutants have been studied for treatment by ozonation and AOP, presenting a removal percentage for bisphenol-A ranging from 60% to 100% by O_3 and 52% to 85% by S_2O_8 -/UV-C and H_2O_2 /UV-C (**Table 2**). Others have been found to be highly resistant, such as bezafibrate, with a removal rate of only 14% by O_3 [15].

Choi *et al.* [47] performed bench and pilot scale tests with river water to re- move bisphenol-A by ozonation. The initial bisphenol-A concentration in the water varied from 543 to 844 ng·L⁻¹. The authors tested different O₃ doses (1 - 10 mg·L⁻¹), with alkaline pH, and after contact for 7 minutes obtained removal rates of 60% to 100%. In turn, Gerrity *et al.* [48] used a combination of O₃ and H₂O₂ with initial concentrations of 5 mg·L⁻¹ and 3.5 mg·L⁻¹, respectively, at pH 6.9. After contact time of 5 minutes and bisphenol-A concentration of 43 ng·L⁻¹, they found removal rates greater than





Figure 2. The most popular AOP.

Table 2	Micronallutant company	from different	matetras ha	distinct	mombrana	maniton	-
Table 7.	Micropoliutant removal	from different	matrixes by	distinct	membrane s	eparation	processes

Reference	Matrix	POA	Conditions	Micropollutant	Removal (%)
[15]	WTS effluent after ultrafiltration	O ₁	[O ₃] = 5 mg·L ⁻¹ ; pH 6.5 - 8.0; 15 min	clofibric acid, mefenamic acid, bezafibrate, caffeine, carbamazepine, diclofenac, gemfibrozil, indomethacine, metoprolol, DEET, trimethoprim	0 - >90
[42]	River water	03	$[O_3] = 1 - 10 \text{ mg-L}^{-1};$ pH 8.2 - 8.5; 7 min	bisphenol-A	60 - 100
[43]	Secondary treatment effluent	0 ₉ /H ₂ O ₂	[O ₃] = 5 mg·L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 3.5 mg·L ⁻¹ ; pH 6.9; 5 min	atenolol, atorvastatin, atrazine, benzophenone, bisphenol-a, caffeine, carbamazepine, diazeparn, diclofenac, estradiol, estrone, ethynylestradiol, progesterone, testosterone, naxopren, ibuprofen, triclosan, trimethoprim, etc.	13 - >99
[45]	Secondary treatment effluent	O ₃	[O ₃] = 3 mg L ⁻¹ ; pH 2.0; 27 min	thymol, triclosan, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, fenoprofen, mefenamic acid, propylphenazone, crotamiton, carbamazepine, diethyltoluamide, etc.	>80
[47]	Synthetic water	UV; UV/H ₂ O ₃ ; O ₃ ; O ₃ /H ₂ O ₅ O ₃ /UV; O ₃ /UV/H ₂ O ₂	$\begin{split} &[O_3] = 0.33 - 1.31 \text{ mg-L}^{-1}; \\ &[H_2O_2] = 20 - 60 \text{ mg-L}^{-1}; \\ &\text{pH 6.5; 15 - 75 min} \end{split}$	estrone	100
[48]	Synthetic water	Oy/TiOy/UV-A	$[O_3] = 10 \text{ mg-L}^{-1};$ $[TiO_2] = 1500 \text{ mg-L}^{-1}; \text{ pH 5.0};$ $\lambda = 313 \text{ nm}; 30 \text{ min};$	diclofenac	100
[49]	Synthetic water	Electro-fenton	[Fe ³⁺] = 0.1 mM; [Cu ²⁺] = 4 mM; pH 3.0; 22 min	atrazine	100
[50]	Synthetic water	UV/H ₂ O ₂₅ UV/S ₂ O ₅ ^{**} ; UV/HSO;		atrazine	100
[51]	Secondary treatment effluent	UV/H ₂ O ₂	$[H_2O_2] = 4 - \frac{16}{16} \text{ mg-L}^{-1};$ UV dose = 24.48 - 122.4 kJ·m ⁻² ; 60 - 600 min	17β-estradiol, 17α-esthinylestradiol and estriol	91% - 100%
[52]	Distilled water	TiO ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV UV		Tylosin	>98
[53]	Tap water and surface water	TiO2/UV-C	[TiO ₂] = 500 and 750 mg·L ⁻¹ ; UV-C radiation: 1.04 - 2.08 W·L ⁻¹ ; 180 - 300 min	diclofenac	56 - 100
[54]	Secondary treatment effluent	TiOy/UV HSO; /Fe*- /UV	[TiO ₂] = 50 - 2000 mg·L ⁻¹ ; [Fe] = 0.1 mM; [HSO ₅ ⁻¹] = 0.025 - 0.5 mM	Sulfamethoxazole, diclofenac, carbamazepine, clothianidin, mesotrione and bifenthrin	100
[55]	Synthetic water	MW/UV/H2O2	[H ₂ O ₂] = 0 - 500 mg·L ⁻¹ ; pH 5.0 - 7.0; λ = 200 - 320 nm; 20 min	atrazine	100
[56]	Secondary treatment effluent	UV; UV/H ₂ O ₂ ; Fe ² */H ₂ O ₂ ; Fe ² */H ₂ O ₂ /UV; Fe ² */H ₂ O ₂ /UV ₃₀₀	$ \begin{split} & [H_2O_2] = 0 - 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}; \\ & [Fe^{2*}] = 0 - 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}; \\ & pH 7.0 - 7.42; \\ & \lambda = 254 - 290 \text{ nm}; 10 - 90 \text{ min} \end{split} $	atenolol, atrazine, azithromycin, bezafibrate, benzotriazole, carbamazepine, ciproflozacin, clarithromycin, diclofenac, diaron, gemfibrozil, ibuprofen, ketoprofen, jopamidol, metformin, methylbenzotriazole, metoprolol, etc.	0 - 100

Continued

1571	Synthetic	Fenton	[Fe ⁶⁺] = 2.52 mol·L ⁻¹ ;	bisphenol A	97.5
	water		pH 7.0; 10 min		
				hexylcinnamic aldehyde,	
				benzophenone-3, bisphenol-a,	
	Englished		101-81 15-1-h	butylparaben, caffeine,	
[58]	synthetic	0,	DU 8 4: 15 45 min	ethylparaben, galaxolide,	95 - >99
	Walks		pre 0.4, 13 - 45 mill	4-methylbenzylidene-camphor,	
				methylparaben, nonylphenol,	
				propylparaben, tonalide, triclosan	
				acetaminophen, bezafibrate,	
				ciprofloxacin, clarithromycin, diclofenac, gemfibrozil,	
			$[O_2] = 7 - 12 \text{ mg-}L^{-1}$	ibuprofen, naproxen, offoxacin,	
[59]	Sewage	O ₂ /US	US = 0% - 100% 1 - 13 min	salicylic acid, sulfamethazine,	90 - 100
				sulfametoxazole,	
				venlafaxine, furosemida,	
				carbamazepine, benzoilecgonine, etc.	
				antipyrine, diclofenac, ketoprofen,	
				isopropylantipyrine, indomethacine,	
	WHATTS			fenoprofen, naproxen, mefenamic acid,	
[60]	www.ra	UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 7.8 mg·L ⁻¹ ; 5 min	ethenzamide, acetaminophen,	60 - 100
	CINGCIN			disopyramide, atenolol, propanolol,	
				metoprolol, chlortetracycline,	
				norfloxacin, sulfamethoxazole, etc.	
[61]	Synthetic water	0,	[O ₃] = 6 mmol; pH 3; 25 min	hisphenol A	87 - 99.5
1992.0	Synthetic water		$[S_1O_1^{1-1}] = [H_2O_2] = 4 \text{ mM};$	1211112	0222
[62]	and WWTP	UV/H101; UV/S101	pH60	ibuprofen	92.2
	effluent		heren		
		H ₂ O ₂ /UV;	[Fe ³⁺] = 0.06 - 0.5 mM;		
[63]	Synthetic	Fe ³ /UV;	$[Fe^{2^*}] = 0.28 \text{ mM};$	atrazine	90
1.0	water	Fe"/H ₂ O ₂ ;	$[H_2O_2] = 0.14 - 5 \text{ mM};$		
		Fe ^{3*} /H ₂ O ₂	pH 3.0; 0.66 - 6.66 min		
1641	Synthetic	0	[O ₃] = 14 - 20 uM;	nondahanal actidahanal	85
[cie]	water	0,	[pCBA] = 0.25 - 0.34 uM; pH 9.0	nunyiphena, octyiphena	0.7
1000		0.000	$[O_3] = 45 \text{ mg-L}^{-1};$	F	
[65]	River water	O ₃ /UV	pH 7.0; 30 min	diethyl phthalate	100
	Participation	COL TRUC	$[S, O_{1}^{5}] = 2.5 \text{ mM};$		
[66]	Synthetic	5,0, 104-0;	$[H_{2}O_{2}] = 2.5 \text{ mM};$	bisphenol A	52 - 85
	water	H ₂ O ₂ /UV-C	pH 6.5; 120 min		
			10.1 = 5 mol -4		
1671	Synthetic water	0: UV/H-0-	$[H_{2}O_{2}] = 1000 \text{ meV}^{-1}$	bisphenol a, ciprofloxacin,	100
(m)	and Effluent	all a tinted	pH 7.0 - 8.5; 60 min	metoprolol, sulfamethoxazole	1347
	0.01.02		[HCO;] = 0 - 10 mM;	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
[68]	Synthetic	US	2 kW (20 kHz);	estradiol, estrone, estriol,	10 - 70
[on]	water		pH 7: 0: 20 min: 20°C	einynyiestradiol	

Water Treatment Stations (WTS); Wastewater Treatment Stations (WWTS); Wastewater Treatment Plant (WWTP); Ozone (O₂); Hydrogen peroxide (H₂O₂); Ultraviolet (UV); Ultraviolet cancer (UV-C); Ultraviolet age (UV-A); Titanium dioxide (TiO₂); Iron ion II (Fe²⁺); Iron ion III (Fe²⁺); Iron ion

Lee *et al.* [49] studied the removal of 25 drugs in hospital effluent by ozona- tion. They observed that the removal percentages of these compounds at pH of 7 and 8 depended on the initial ozone dose and that the addition of H_2O_2 en-hanced the reaction efficiency, due to the generation of hydroxyl radicals. Nevertheless, they also observed that when the $gO_3/gDOC$ ratio was below the orga- nic matter quickly consumed the ozone and the addition of H_2O_2 did not in- crease the degradation of these compounds.

Nakada *et al.* [50] investigated the efficiency or removing 24 pharmaceutical compounds by ozonation in samples from a sewage treatment plant in Japan. They observed that the efficiency of ozonation was related to the chemical structure of the compound, because the action mechanism of ozone is favored in the pres- ence of double bonds, C=C or aromatic chains with donor electrons. However, they did not observe the same results in compounds containing an amide group. Nearly all the compounds were efficiently removed (>80%) with combination of the two processes, the only exceptions being carbamazepine and diethyltolua- mide.

Hydrogen peroxide and ultraviolet radiation are used to degrade some mi- cropollutant in water and wastewater. The formation of HO• by UV/H_2O_2 pro- cess occurs according to the reactions 1, 2 and 3 [51].

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2.OH.$$
 (1)

$$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$$
. (2)

$$HO_2^- \xrightarrow{hv} OH + O^-$$
. (3)

Sarkar *et al.* [69] carried out laboratory tests for removal of 5 mg·L⁻¹ of estrone from water by different AOP, namely UV, UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂. Under almost all the conditions tested, it was possible to remove 100% of the estrone from the water.

Aguinaco *et al.* [70] conducted tests to remove diclofenac with ultrapure water in an acid medium by O₃/TiO₂/UVA, with initial O₃ and TiO₂ concentrations of 10 mg·L⁻¹ and 1.5 g·L⁻¹, respectively, wavelength of 313 nm and contact time of 30 min, achieving 100% removal. In turn, Sui *et al.* [15] performed tests to treat the effluent from a WWTS after ultrafiltration containing from 100 to 1000 ng·L⁻¹ of the micropollutant in question. With 5 mg·L⁻¹ of O₃, pH 6.5 - 8.0 and contact time of 15 min, the removal percentage was higher than 90%.

Balci *et al.* [71] studied the Electro-Fenton process and concluded that 0.1 mM of Fe³⁺ with 4 mM of Cu²⁺ was the most effective catalytic system in this process. Khan *et al.* [72] assessed the degradation of atrazine. They observed that the UV/S O²⁻ process accelerates the degradation of this micropollutant in the presence of the radical sulfate (k = $2.59 \times 109 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) and the radical hydroxyl (k = $2.25 \times 109 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Silva *et al.* [73] investigating the removal of 17β -estradiol, 17α -ethinylestradiol and estriol by AOP and RO process observed that the H₂O₂/UV (4 mg·L⁻¹H₂O₂ and 122.4 kJ·m⁻²) eliminated the presence of the two first estrogens and 91% of estriol. The authors concluded that AOP was effective although the membrane

process, which couldn't remove estrogens tested.

WTS are among the leading sources of emerging contaminants, because they receive all the effluents from generating sources, such as residences, hospitals and factories. Many of these contaminants are not removed by conventional processes, making it necessary to use tertiary treatment methods, which can be used alone or in combination, such as nanofiltration, reverse osmosis, advanced oxidation processes and/or ozonation, solar photo-Fenton, among others [18] [37] [74] [75] [76] [77] [78]. The use of AOP has been widely studied in syn- thetic water and surface water in order to evaluate the efficiency of removal as well as the detection of degradation products and the kinetics involved [79] [80] [81] [82] [83]. However, there are few studies that discuss the removal of mi- cropollutants present in sewage, as well as the endocrine disruptors.

Thus, many studies can achieve removals up to 99 % of estrogens in WTS ef- fluents, but it is necessary to study the best relation of the variants (like UV dos- es, H_2O_2 concentration, O_3 doses and catalysts concentration) to avoid competi- tive reactions that diminish the efficiency of the UV/ H_2O_2 process [75] [81] [82].

3. Integrated Processes

WWTS are one of the main sources of emerging contaminants in the environ- ment, as they receive effluents from differences sources such as residences, hos- pitals, industries, etc. Many of these contaminants are not removed by conven- tional processes or only one technique (as have been shown in **Table 1** and **Ta- ble 2**). So, it's make necessary the use of integrated processes that could reach high levels of quality of the treated water. Several works studied integrated pro- cess to remove micropollutant from water, such as nanofiltration, reverse osmo- sis, AOP, ozone, activated carbon (AC), membrane bioreactor (MBR), among others (**Table 3**). These articles have investigated the use of integrated tertiary treatments with a main objective being reduction of energy costs while at the same time achieving satisfactory contaminant removal rates [76].

Another use of integrated processes is the treatment of concentrate stream generated from membrane process. In these works, the concentrated pollutants was treated by AOP [18] [75] [83] or ozone as pre-treatment for membranes [84].

Schaar *et al.* [85] observed in a WWTS in Austria that the installation of a pi- lot-scale ozonation facility (0.6 $O_3g/gDOC$) after biological treatment resulted in removal of most micropollutants, such as carbamazepine and diclofenac.

Laoufi *et al.* [86] studied the photodegradation of tylosin, a veterinary antibi- otic, using a photoreactor containing TiO_2 . The antibiotic was completely re- moved after 7 hours of illumination; the best degradation was obtained at pH 3. More than 98% of tylosin has been oxidized after an irradiation time of 7 hours at the optimum position of UV light.

The combined photocatalytic membrane reactor and TiO_2 nanoparticles was evaluated by Plakas *et al.* [87] to degradation of the pharmaceutical diclofenac. The authors achieved diclofenac removal between 56% and 100%, whereas 52% TOC removal was recorded.

Reference	Integrated processes	Rejection/Removal of several micropollutants
[17]	MBR->NF	50% - 99.9%
[1,1]	MBR - >RO	57.1% - 99.9%
	NF - >UV	≈49% (30 min)
[18]	NF - >03	≈99% (10 - 20 min)
	$NF - >UV/O_3$	85% - 99% (5 min)
[19]	MBR - >NF	15% - 99%
	GAC/MF	54.6% - 89.1%
[21]	GAC/MF ->NF	>99%
[22]	MBR->RO	93.2% - 99.6%
	A5-201-200	
[26]	Coagulation - >DF - >UF - >RO	90% - 99%
	MF - >RO	15% - 95%
[28]	MBR - >RO	95% - 99%
	MBR - >NF	95% - 99%
	AS - >MF - >RO	100%
[29]	AS - >UV - >C1	48% - 100%
	UF ->NF	39% - 90%
[32]	IER - >NF	20% - 85%
[2.4]	UV SNE	4094 10094
[34]	0 V 254 - 2NF	40% - 100%
[76]	$MF - RO - UV + H_2O_2$	99%
[87]	TiO_2 nanoparticles - >UF	50% - 100%
[83]	MF - >RO - >GAC/MF	80% - 99%
[84]	O ₃ - >NF	100%

Table 3. Integrated processes for microlpollutant removal.

Granular Activated Carbon (GAC); Microfiltration (MF); Nanofiltration (NF); Ultraviolet (UV); Ozone (O₃); Titanium dioxide (TiO₂); Ultrafiltration (UF); Ion Exchange Resins (IER); Membrane Bioreactor (MBR); Disk Filtration (DF); Reverse Osmosis (RO); Activated Sludge (AS); Chlorination (Cl); Ultrafiltration (UF).

Advanced oxidation system using solar irradiation/peroxymonosulfate (PMS)/ Fe²⁺ to degrade many organic micropollutants was studied by Ahmed *et al.* [88] and compared with the UV/TiO₂ oxidative system. The authors showed that the PMS/Fe(II)/UV-Vis advanced oxidation system has better kinetic performances over TiO₂/UV-Vis system for six organic micropollutants removal in WWTP ef- fluents mainly due to the higher selectivity in reactivity of SO₄•⁻ with respect to HO• in organic matrices. A molar ratio PMS:Fe(II) of 2:1 was found to be opti- mum for a full mineralization of investigated compounds in 30 min.

4. Discussion and Conclusion

This review summarized the findings of many works in the literature that had investigated Membrane and AOP to remove micropollutants from various wastewater sources.

Several studies have associated the presence of micropollutants in water/ wastewater and the adverse effects in the environment. It is known that the most organic micropollutants are persistent and show the difficult degradation. The low concentrations that they are detected, are also present in

surface water in concentrations of $ng L^{-1}$; the complete removal is hard to achieve.

Membrane processes, in particular nanofiltration and reverse osmosis, have been reported as promising technologies for the removal of micropollutants in water. The works reviewed in this paper showed satisfactory results and high removal efficiency values for many classes of micropollutants such as pharma- ceuticals, personal care products, hormones and pesticides. Because of the affin- ity of some micropollutants with the membrane's surface, some authors have associated separation process with pollutant adsorption phenomena on the mem- brane. However, this phenomenon can reduce the removal efficiency by occur- rence of a diffusive process and subsequent desorption of micropollutant at permeate. In some studies, it was found that the best micropollutant removal efficiency occurs at pH values above the pKa of the compound, for reasons of electrical repulsion with the membrane. It was also found that the removal of micropollutants membrane could be related to the size of the molecules by the exclusion phenomenon.

AOP has been studied for degradation of several classes of micropollutants, especially because they have advantages such as the mineralization capacity and no generation of a concentrated stream. However, it is observed that although there is the effective micropollutant degradation, the formation of by-products could lead to an increase in antagonistic effects such as toxicity and estrogenic activity. The best operation conditions for complete mineralization of micropo- llutant and degradation kinetics which has been the key to the AOP are effective in the treatment of water and wastewater. From AOP systems, the most impor- tant point related by several authors is the best relation of the variants that have to be applied to achieve high removals and avoid unnecessary waste with reac- tants. Also, depending on the micropollutants and the type of matrix, a sequence of advanced treatments' processes has to be considered.

Acknowledgements

The authors want to thank CAPES for research founding, which made this pro-ject possible.

References

[1] USEPA (2016) What's Endocrine Disruption?

https://www.epa.gov/endocrine-disruption/what-endocrine-disruption

[2] Birkett, J.W. and Lester, J.N. (2003) Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Lewis Publishers, London, England.

[3] Baird, C. and Cann, M. (2011) Quimica Ambiental. 4th Edition, Bookman, Porto Alegre.

[4] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiemb, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X.C. (2014) A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment. Science of the Total Environment, 473, 619-641.

[5] Hamid, H. and Eskicioglu, C. (2012) Fate of Estrogenic Hormones in Wastewater and Sludge Treatment: A Review of Properties and Analytical Detection Techniques in Sludge Matrix. WaterResource, 46, 5813-5833.

[6] Bila, D.M. and Dezotti, M. (2003) Farmacos no meio ambiente. Quimica Nova , 26, 523-530. https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015

[7] Bila, D.M. and Dezotti, M. (2007) Desreguladores endocrinos no ambiente: Efeitos e consequencias. Química Nova, 30, 651-666. https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027

[8] Manahan, S.E. (2005) Environmental Chemistry. 8th Edition, CRC Press LLC, New York.

[9] Souza, N.C. (2011) Avaliacao de micropoluentes emergentes em esgotos e aguas superficiais (Assessment of Emerging Micropollutants in Sewage and Surface Water). Dissertation, Federal University of Ceara, Ceara (CE).

[10] Bolong Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. and Matsuura, T. (2009) A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options of Their Removal. Desalination, 239, 229-246.

[11] Nath, K. (2008) Membrane Separation Processes. PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi.

[12] Baker, R.W. (2004) Membrane Technology and Applications. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken. https://doi.org/10.1002/0470020393

[13] Mallevialle, J., Ödendaal, P.E. and Wiesner, M.R. (1996) Water Treatment Membrane Processes. LyonnaisedesEaux-LdE, New York.

[14] Harbert, A.C., Borges, C.P. and Nobrega, R. (2003) Processos de Separacao com Membranas [Membrane Separation Processes]. E-papers, Rio de Janeiro.

[15] Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G. and Fan, Q. (2010) Occurrence and Removal of Pharmaceuticals, Caffeine and DEET in Wastewater Treatment Plants of Beijing, China. Water Research , 44, 417-426.

[16] Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S.K., Fujioka, T., Kennedy, M. and Amy, G. (2010) Proposing Nanofiltration as Acceptable Barrier for Organic Contaminants in WaterReuse. Journal of Membrane Science , 362, 334-345.

[17] Cartagena, P., Kaddouri, M.E., Cases, V., Trapote, A. and Prats, D. (2013) Reduction of Emerging Micropollutants, Organic Matter, Nutrients and Salinity from Real Wastewater by Combined MBR-NF/RO Treatment. Separation and Purification Technology, 110, 132-143.

[18] Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F. and Zhang, J. (2014) Removal of Trace Antibiotics from Wastewater: A Systematic Study of Nanofiltration Combined with Ozone-Based Advanced Oxidation Processes. Chemical Engineering Journal , 240, 211-220.

[19] Chon, K., Kyong Shon, H. and Cho, J. (2012) Membrane Bioreactor and Nanofiltration Hybrid System for Reclamation of Municipal Wastewater: Removal of Nutrients, Organic Matter and Micropollutants. Bioresource Technology, 122, 181-188.

[20] Simon, A., Nghiem, L.D., Le-Clech, P., Khan, S.J. and Drewes, J.E. (2009) Effects of Membrane Degradation on the Removal of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) by NF/RO Filtration Processes. Journal of Membrane Science , 340, 16-25.

[21] Shanmuganathan, S., Johir, M.A., Nguyen, T.V., Kandasamy, J. and Vigneswaran, S. (2015) Experimental Evaluation Microfiltration-Granular Activated Carbon (MFGAC)/Nano Filter Hybrid System in High Quality Water Reuse. Journal of Membrane Science , 476, 1-9.

[22] Sahar, E., David, I., Gelman, Y., Chikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R. and Brenner, A. (2011) The Use of RO to Remove Emerging Micropollutants Following CAS/UF or MBR Treatment of Municipal Wastewater. Desalination, 273, 142-147.

[23] Dolar, D., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Moreno, J., Comas, J., Rodriguez-Roda, I. and Barcelo, D. (2012) Removal of Emerging Contaminants from Municipal Wastewater with an Integrated Membrane System, MBR-RO. Journal of Hazardous Materials, 239, 64-69.

[24] Gur-Reznik, S., Koren-Menashe, I., Heller-Grossman, L., Rufel, O. and Dosoretz, C.G. (2011) Influence of Seasonal and Operating Conditions on the Rejection of Pharmaceuticals Active Compounds by RO and NF Membranes. Desalination, 277, 250-256.

[25] Linares, R.V., Yangali-Quintanilla, V., Li, Z. and Amy, G. (2011) Rejection of Micropollutants by Clean and Fouled forward Osmosis Membrane. Water Research, 45, 6737-6744.

[26] Chon, K., Cho, J. and Shon, H.K. (2013) A Pilot-Scale Hybrid Municipal Wastewater Reclamation System Using Combined Coagulation and Disc Filtration, Ultrafiltration and Reverse Osmosis: Removal of Nutrients and Micropollutants, and Characterization of Membrane Foulants. Bioresource Technology, 141, 109-116.

[27] Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M. and Amy, G. (2009) Rejection of Pharmaceutically Active Compounds and Endocrine Disrupting Compounds by Clean and Fouled Nanofiltration Membranes. Water Research , 43, 2349-2362.

[28] Garcia, N., Moreno, J., Cartmell, E., Rodriguez-Roda, I. and Judd, S. (2013) The Application of Microfiltration-Reverse Osmosis/Nanofiltration to Trace Organics Removal for Municipal Wastewater Reuse. Environmental Technology, 34, 3183-3189. https://doi.org/10.1080/09593330.2013.808244

[29] Rodriguez-Mozaz, S., Ricart, M., Kock-Schulmeyer, M., Guasch, H., Bonnineau, C., Proia, L., Alda, M.L., Sabater, S. and Barcelo, D. (2015) Pharmaceuticals and Pesticides in Reclaimed Water: Efficient Assessment of a Microfiltration-Reverse Osmosis (MF-RO) Pilot Plant. Journal of Hazardous Materials , 282, 165-173.

[30] Huang, H., Cho, H., Schwab, K. and Jacangelo, J.G. (2011) Effects of Feedwater Pretreatment on the Removal of Organic Microconstituents by a Low Fouling Reverse Osmosis Membrane. Desalination, 281, 446-454.

[31] Lee, C.O., Howe, K.J. and Thomson, B.M. (2012) Ozone and Biofiltration as an Alternative to Reverse Osmosis for Removing PPCPs and Micropollutants from Treated Wastewater. Water Research , 46, 1005-1014.

[32] Sadmani, A.A., Andrews, R.C. and Bagley, D.M. (2014) Influence of Naturally Occurring Dissolved Organic Matter, Colloids and Cations on Nanofiltration of Pharmaceutically Active and Endocrine Disrupting Compounds. Chemosphere, 117, 170-177.

[33] Sanches, S., Galinha, C.F., Crespo, M.T., Pereira, V.J. and Crespo, J.G. (2013) Assessment of Phenomena Underlying the Removal of Micropollutants during Water Treatment by Nanofiltration Using Multivariate Statistical Analysis. Separation and Purification Technology, 118, 377-386.

[34] Sanches, S., Penetra, A., Rodrigues, A., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Barreto Crespo, M.T., Crespo, J.G. and Pereira, V.J. (2013) Removal of Pesticides from Water Combining Low Pressure UV Photolysis with Nanofiltratio. Separation and Purification Technology, 115, 73-82.

[35] Porter, M.C. (1998) Handbook of Industrial Membrane Technology. Noyes Publications.

[36] Noble, R.D. and Stern, S.A. (1999) Membrane Separations Technology: Principles and Applications. 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam.

[37] Li, N.N., Fane, A.G., Winston, W.S. and Matsuura, T. (2008) Advanced Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. https://doi.org/10.1002/9780470276280

[38] Klupfel, A.M. and Frimmel, F.H. (2010) Nanofiltration of River Water—Fouling, Cleaning and Micropollutant Rejection. Desalination, 250, 1005-1007.

[39] Kaminska, G., Bohdziewicz, J., Calvo, J.I., Pradanos, P., Palacio, L. and Hernandez, A. (2015) Fabrication and Characterization of Polyethersulfone Nanocomposite Membranes for the Removal of Endocrine Disrupting Micropollutants from Wastewater. Mechanisms and Performance. Membrane Science , 493, 66-79.

[40] Al-Rifai, J.H., Khabbazb, H. and Schaferc, A.I. (2011) Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in a Water Recycling Processes Using Reverse Osmosis System. Separation and Purification Technology, 77, 60-67.

[41] Nogueira, R.F.P. and Jardim, W.F. (1998) A fotocatalise heterogenea e sua aplicação ambiental. Química Nova, 21, 69-72. https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011

[42] Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T. and Dezotti, M. (2007) Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water Effluents. Journal of Hazardous Materials , 149, 631-642.

[43] Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., et al. (2000) Chapter 3. Advanced Oxidation Process. In: Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water : Air Stripping , Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon and Synthetic Resins Adsorbents , 2nd Edition, National Water Research Institute, Fountain Valley, California, 109-208.

[44] Oxidation Handbook (1994) Solarchem Environmental System. Ontario.

[45] Assalin, M.R. and Duran, N. (2006) Novas tendencias para aplicacao de ozonio no tratamento de residuos: ozonizacao catalitica [New Trends for Ozone Application in the Treatment of Waste: Catalytic Ozonation]. Revista Analytica , 26, 76-78.

[46] Mahmoud, A. and Freire, R.S. (2007) Metodos emergentes para aumentar a eficiencia do ozonio no tratamento de aguas contaminadas [Emerging Methods to Increase the Efficiency of Ozone in Wastewater Treatment]. Quimica Nova, 30, 198-205. https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100032

[47] Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W. and Park, J.K. (2006) Removal Efficiencies of Endocrine Disrupting Chemicals by Coagulation/Flocculation, Ozonation, Powdered/Granular Activated Carbon Adsorption, and Chlorination. Korean Journal of Chemical Engineering, 23, 399-408. https://doi.org/10.1007/BF02706741

[48] Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quinones, O., Trenholm, R.A. and Snyder, S.A. (2011) Pilot-Scale Evaluation by Ozone and Biological Activated Carbon for Trace Organic Contaminant Mitigation and Disinfection. Water Research , 45, 2155-2165.

[49] Lee, Y., Kovalova, L., McArdell, C.S. and Gunten, U.S. (2014) Prediction of Micropollutant Elimination during Ozonation of a Hospital Wastewater Effluent. Water Research , 64, 134-148.

[50] Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N. and Takada, H. (2007) Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) during Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant. Water Research, 41, 4373-4382.

[51] Munter, R. (2001) Advanced Oxidation Processes—Current Status and Prospects. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences , 50, 59-80.

[52] Pereira, V.J., Galinha, J., Crespo, M.T.B., Matos, C. and Crespo, J. (2012) Integration of Nanofiltration, UV Photolysis, and Advanced Oxidation Processes for the Removal of Hormones from Surface Water Sources. Separation and Purification Technology, 95, 89-96.

[53] Souissi, Y., Bourcier, S., Bouchonnet, S., Genty, C. and Sablier, M. (2012) Estrone Direct Photolysis: By-Product Identification Using LC-Q-TOF. Chemosphere , 87, 185-193.

[54] Carlson, J.C., Stefan, M.I., Parnis, J.M. and Metcalf, C.D. (2015) Direct UV Photolysis of Select Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disruptors in Aqueous Solution. Water Research 84, 350-361.

[55] Chen, H., Bramanti, E., Longo, I., Onor, M. and Ferrari, C. (2011) Oxidative Decomposition of Atrazine in Water in the Presence of Hydrogen Peroxide Using na Innovate Microwave Photochemical Reactor. Journal of Hazardous Materials, 186,1808-1815.

[56] De la Cruz, N., Gimenez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., Alencastro, L.F. and Pulgarin, C. (2012) Degradation of 32 Emerging Contaminants by UV and Neutral Photo-Fenton in Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge. Water Research , 46, 1947-1957.

[57] Han, O., Wang, H., Dong, W., Liu, T., Yin, Y. and Fan, H. (2015) Degradation of Bisphenol A by Ferrate(VI) Oxidation: Kinetics, Products and Toxicity Assessment. Chemical Engineering Journal , 262, 34-40.

[58] Hernandez-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G. and Buisman, C.J.N. (2011) Removal of Micropollutants of Aerobically Treated Grey Water via Ozone and Activated Carbon. Water Research , 45, 2887-2896.

[59] Ibanez, M., Gracia-Lor, E., Bijlsma, L., Morales, E., Pastor, L. and Hernandez, F. (2013) Removal Emerging Contaminants in Sewage Water Subjected to Advanced Oxidation with Ozone. Journal of Hazardous Materials , 260, 389-398.

[60] Kim, I., Yamashita, N. and Tanaka, H. (2009) Performance of UV and UV/H2O2 Processes for the Removal of Pharmaceuticals Detected in Secondary Effluent of a Sewage Treatment Plant in Japan. Journal of Hazardous Materials , 166, 1134-1140.

[61] Kusvuran, E. and Yildirim, D. (2013) Degradation of Bisphenol A by Ozonation and Determination of Degradation Intermediates by Gas Chromatograph-Mass Spectrometry and Liquid Chromatograph-Mass Spectrometry. Chemical Engineering Journal, 220, 6-14.

[62] Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T.M., Lee, J. and Kang, J.W. (2015) Comparative Evaluation of Ibuprofen Removal by UV/H2O2 and UV/2–S2O8 Processes for Wastewater Treatment. Chemical Engineering Journal , 269, 379-390.

[63] Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S. and Legube, B. (1999) Comparative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by H2O2/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H2O2/UV and Fe(II) or Fe(III)/H2O2. Chemosphere , 39, 2693-2706.93.

[64] Ning, B., Graham, N.J.D. and Zhang, Y. (2007) Degradation of Octylphenol and Nonylphenol by Ozone—Part II: Indirect Reaction. Chemosphere , 68, 1173-1179.

[65] Oh, B.S., Jung, Y.J., Oh, Y.J., Yoo, Y.S. and Kang, J.W. (2006) Application of Ozone, UV and Ozone/UV Processes to Reduce Diethyl Phthalate and Its Estrogenic Activity. Science of the Total Environment, 367, 681-693.

[66] Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D.G. and Guida, M. (2015) 2–S2O8 /UV-C and H2O2/UV-C Treatment of Bisphenol-A: Assessment of Toxicity, Estrogenic Activity, Degradation Products and Results in Real Water. Chemosphere , 119, S115-S123.

[67] Richard, J., Boergers, A., Eyser, C.V., Bester, K. and Tuerk, J. (2014) Toxicity of the Micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in Water Samples before and after the Oxidative Treatment. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 217, 506-514.

[68] Suri, R.P.S., Singh, T.S. and Abburi, S. (2010) Influence of Alkalinity and Salinity on the Sonochemical Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous Solution. Environmental Science & Technology, 44, 1373-1379. https://doi.org/10.1021/es9024595

[69] Sarkar, S., Ali, S., Rehmann, L., Nakhla, G. and Ray, M.B. (2014) Degradation of Estrone in Water and Wastewater by Various Advanced Oxidation Processes. Journal of Hazardous Materials , 278, 16-24.

[70] Aguinaco, A., Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F. and Oropesa, A. (2012) Photocatalytic Ozonation to Removal Pharmaceutical Diclofenac from Water: Influence of Variables. Chemical Engineering Journal , 189, 275-282.

[71] Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R. and Oturan, M.A. (2009) Degradation of Atrazine in Aqueous Medium by Electrocatalytically Generated Hydroxyl Radicals. A Kinetic and Mechanistic Study. Water Research, 43, 1924-1934.

[72] Khan, J.A., He, X., Shah, N.S., Khan, H.M., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D. and Dionysiou, D.D. (2014) Kinetic and Mechanism Investigation on the Photochemical Degradation of Atrazine with Activated H2O2, 2–S2O8 and H–SO5. Chemical Engineering Journal, 252, 393-403.

[73] Silva, L.S.S., Sales, J.C.S., Campos, J.C., Bila, D.M. and Fonseca, F.V. (2016) Advanced Oxidative Processes and Membrane Separation for Micropollutant Removal from Biotreated Domestic Wastewater. Environmental Science and Pollution Research, 24, 6329-6338.

[74] Gebhardt, W. and Schroder, H.F. (2007) Liquid Chromatography-(Tandem) Mass Spectrometry for the Follow-Up of the Elimination of Persistent Pharmaceuticals during Wastewater Treatment Applying Biological Wastewater Treatment and Advanced Oxidation. Journal of Chromatograph A , 1160, 34-43.

[75] Miralles-Cuevas, S., Arques, A., Maldonado, M.I., Sanchez-Perez, J.A. and Rodriguez, S.M. (2013) Combined Nanofiltration and Photo-Fenton Treatment of Water Containing Micropollutants. Chemical Engineering Journal, 224, 89-95.

[76] James, C.P., Germain, E. and Judd, S. (2014) Micropollutant Removal by Advanced Oxidation of Microfiltered Secondary Effluent for Water Reuse. Separation and Purification Technology , 127, 77-83.

[77] Lowenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C. and Wintgens, T. (2014) Comparison of Two PAC/UF Processes for the Removal of Micropollutants from Wastewater Treatment Plant Effluent: Process Performance and Removal Efficiency.Water Research , 56, 26-36.

[78] Arzate, S., Sanches, J.L.G., Soriano-Molina, P., Lopes, J.L.C., Campos-Manas, M.C., Aguera, A. and Peres, J.A.S. (2017) Effect of Residence Time on Micropollutant Removal in WWTP Secondary Effluents by Continuous Solar Photo-Fenton Process in Raceway Pond Reactors. Chemical Engineering Journal , 316, 1114-1121.

[79] Lau, T.K., Chu, W. and Graham, N. (2005) The Degradation of Endocrine Disruptor di-n-butilphthalate by UV Irradiation: A Photolysis and Product Study. Chemosphere, 60, 1045-1053.

[80] Zhang, Z., Feng, Y., Liu, Y., Sun, Q., Gao, P. and Ren, N. (2010) Kinetic Degradation model and Estrogenicity Changes of EE2 (17α-Ethinylestradiol) in Aqueous Solution by UV and UV/H2O2 Technology. Journal of Hazard Materials , 181, 1127-1133.

[81] Shu, Z., Bolton, J.R., Belosevic, M. and ElGin, M.G. (2013) Photodegradation of Emerging Micropollutants Using the Medium-Pressure UV/H2O2 Advanced Oxidation Process. Water Research , 47, 2881-2889.

[82] Yan, C., Nie, M., Yang, Y., Zhou, J., Liu, M., Baalousha, M. and Lead, J.R. (2015) Effect of Colloids on the Occurrence, Distribution and Photolysis of Emerging Organic Contaminants in Wastewaters. Journal of Hazardous Materials , 299, 241-248.

[83] Shanmuganathan, S., Loganathan, P., Kazner, C., Johir, M.A.H. and Vigneswaran, S. (2017) Submerged Membrane Filtration Adsorption Hybrid System for the Removal of Organic Micropollutants from a Water Reclamation Plant Reverse Osmosis Concentrate. Desalination, 401, 134-141.

[84] Park, M., Anumol, T., Simon, J., Zraick, F. and Snyder, S.A. (2017) Pre-Ozonation for High Recovery of Nanofiltration (NF) Membrane System: Membrane Fouling Reduction and Trace Organic Compound Attenuation. Journal of Membrane Science, 523, 255-263.

[85] Schaar, H., Clara, M., Gans, O. and Kreuzinger, N. (2010) Micropollutant Removal during Biological Wastewater Treatment and a Subsequent Ozonation Step. Environmental Pollution, 158, 1399-1404.

[86] Laoufi, N.A., Hout, S., Tassalit, D., Ounar, A., Djouadi, A., Chekir, N. and Bentahar, F. (2013) Removal of a Persistent Pharmaceutical Micropollutant by UV/TiO2 Process Using an Immobilized Titanium Dioxide Catalyst: Parametric Study. Chemical Engineering Transactions , 32, 1951-1956.

[87] Plakas, K.V., Sarasidis, V.C., Patsios, S.I., Lambropoulou, D.A. and Karabelas, A.J. (2016) Novel Pilot Scale Continuous Photocatalytic Membrane Reactor for Removal of Organic Micropollutants from Water. Chemical Engineering Journal, 304, 335-343.

[88] Ahmed, M.M., Brienza, M., Goetz, V. and Chiron, S. (2014) Solar Photo-Fenton Using Peroxymonosulfate for Organic Micropollutants Removal from Domestic Wastewater: Comparison with Heterogeneous TiO2 Photocatalysis. Chemosphere, 117, 256-261

1

Treatment of Bisphenol A (BPA) in water using UV/H_2O_2 and reverse osmosis (RO) membranes: assessment of estrogenic activity and membrane adsorption

Carolina G. Moreira, Mariana H. Moreira, Vanessa M. O. C. Silva, Henrique G. Santos, Daniele M. Bila and Fabiana V. Fonseca

ABSTRACT

Removal of an endocrine disrupting compound, Bisphenol A (BPA), from water was investigated using two treatment processes, UV/H₂O₂ advanced oxidation (AOP) and reverse osmosis (membrane separation). Furthermore, changes in estrogenic activity using *in vitro* yeast estrogen screen assay as well as the adsorption of BPA by the membrane surface were evaluated. The best UV/H₂O₂ performance was obtained using the highest established values of all parameters, reaching 48% BPA removal. Within the investigated conditions of the AOP, when lower doses of UV were used, a higher removal efficiency was achieved at a higher initial concentration of BPA. However, the same behavior was not observed for the highest UV dose, in which the removal efficiency was not dependent on BPA initial concentration. In both cases, removal efficiency increased as H₂O₂ concentration increased. The formation of estrogenic by-products was observed in UV/H₂O₂. The membrane rejection efficiency varied from 60% to 84% and all experiments showed adsorption of BPA by the membrane surface. The RO membrane showed a greater BPA removal efficiency for samples containing 10 μ g·L⁻¹ than UV/H₂O₂ at the evaluated treatment conditions.

Key words | Bisphenol-A (BPA), endocrine disrupting compounds (EDCs), reverse osmosis (RO), UV/H₂O₂, water, yeast estrogen screen (YES) Carolina G. Moreira (corresponding author) Mariana H. Moreira Vanessa M. O. C. Silva Henrique G. Santos Fabiana V. Fonseca School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro. Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Rio de Janeiro, 21941-909, Brazil E-mail: carolinagomesmoreira@gmail.com

Daniele M. Bila

Engineering college, State University of Rio de Janeiro, São Francisco Xavier street, 524, 5029-F. Maracanã, Rio de Janeiro, 20550-900, Brazil

INTRODUCTION

Bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane; abbreviated to BPA herein), is a potential endocrine disrupting compound (EDC) and a plasticizer used as an intermediate in the production of polycarbonate plastics and epoxy resins, and a stabilizer or antioxidant in the polyvinyl chloride fabrication (Staples *et al.* 1998). In 2003 the annual production of BPA exceeded 2.7 million tons, and its production continues to increase (Michałowicz 2014). Due to its incomplete degradation in wastewater treatment plants (WWTPs), BPA is present in natural waters and drinking water, with concentrations between 4 and 92 μ g·L⁻¹ (Michałowicz 2014) and between 3.5 and 59.8 ng·L⁻¹ (Santhi *et al.* 2012), respectively. Higher concentrations are also reported, such as 17.2 mg·L⁻¹ in landfill leachate and within the range of 0.23–149.2 μ g·L⁻¹ in industrial effluents (Sharma *et al.* 2015).

In vitro studies demonstrated that BPA showed a weak estrogenic activity when compared to 17β -estradiol (E2) or

doi: 10.2166/wst.2020.024

estriol (E3), being around 1,000–15,000 times less powerful (Goloubkova & Spritzer 2000). Several studies showed that BPA may affect animal and human health, causing functional disturbances in sexual hormones, insulin, leptin, adiponectin or thyroxin (Cédat *et al.* 2016). In addition, as reported by Kolle *et al.* (2010), BPA has anti-androgenic activity, i.e., it blocks androgen receptors, causing other kinds of endocrine disruption. The US Environmental Protection Agency (EPA) and the European Commission-Scientific Committee on Food recommended a TDI (tolerable daily intake) of 0.05 mg kg⁻¹ of body weight per day for BPA since it is used in food contact plastics (WWF European Toxics Programme Report 2000; Scientific Committee on Food 2002).

Conventional treatment methods do not remove or degrade BPA (Chen *et al.* 2018); therefore, it is necessary to apply advanced treatments, such as nanofiltration,

020

199

reverse osmosis, advanced oxidation processes, ozone, activated carbon, membrane bioreactor (MBR) and others, which can be used alone or in combinations (Joss *et al.* 2008; Zanette *et al.* 2018).

Advanced oxidation processes (AOPs) show high removal potential for EDCs from water and wastewater and have received great attention as complementary methods to conventional water treatment (Olmez-Hanci *et al.* 2015). Some AOPs have been studied for BPA removal, presenting efficiencies of 78% by O_3/H_2O_2 and 52% to 85% by $S_2O_8^{2-}/UV$ -C and H_2O_2/UV -C (Silva *et al.* 2017).

Olmez-Hanci *et al.* (2015) showed that a BPA solution of 20 mg·L⁻¹ yielded 50% degradation by UV-C photolysis alone, while treatments with H_2O_2/UV -C and $S_2O_8^{2-}/UV$ -C (oxidant dose = 85 mg·L⁻¹; applied UV-C dose = 21 W·h·L⁻¹) in pure water resulted in a rapid and complete BPA degradation.

Other treatment methods that can be applied to remove BPA from water are membrane separation processes (MSPs), which are advanced treatments that are increasingly used for water and sewage treatment plants, aiming at water reuse with a high level of water purity (Liu *et al.* 2014). In this case, membranes of nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) are employed for the removal of dissolved solids, organic carbon and inorganic ions (Bellona *et al.* 2004), but RO and NF membranes can also be employed for micropollutants removal, such as EDCs, as these membranes are able to retain particles of 10 and 100 Da, respectively (Harbert *et al.* 2006). Most of the micropollutants have particle sizes ranging from 200 to 400 Da, so their removal may be achieved (Sui *et al.* 2010).

BPA is classified as a hydrophobic neutral yet acidic compound (Michałowicz 2014). These characteristics can affect its interaction with the membrane surface, leading to electrostatic attraction or repulsion phenomena (Sadmani *et al.* 2014). Some mechanisms contribute to this compound removal (e.g. size exclusion, charge repulsion) along with the adsorption on the membrane. Adsorption may adversely impact retention because some compounds can dissolve into the membrane active layers, then diffusing through the polymer, and finally desorbing at the permeate side of the membrane (Comerton *et al.* 2007).

Yüksel *et al.* (2013) evaluated the removal of BPA in ultrapure water by several types of membranes, analyzing parameters like water permeability coefficients, BPA rejection and permeate flux. The results showed that RO polyamide membranes achieved almost complete BPA rejections (higher than 98%); therefore, under favorable conditions the results can be satisfactory. This study aimed to evaluate two treatment processes applied for BPA removal in water at concentrations commonly found in aqueous matrices. In the UV/H_2O_2 process, different doses of UV, H_2O_2 concentration and initial BPA concentration were investigated. The RO process was operated at four different pressures (5, 10, 15 and 20 bar) with a recovery ratio of 60%. In addition, changes in estrogenic activity by the treatment processes were investigated using the *in vitro* recombinant yeast estrogen screen (YES) assay, and the adsorption of BPA by reverse osmosis membrane was examined.

METHODS

Chemicals

Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich (BPA $(C_{15}H_{16}O_2)$, 228 g·mol⁻¹, CAS No: 80-05-7, purity: 99.9%; E2, solution purity: 98% (prepared at 100 mg·L⁻¹ in ethanol and stored at 4 °C; all medium constituents)), Merck (chlor-ophenolred- β D-galactopyranoside (CPRG); HCl P.A. grade), Tedia Brazil (acetonitrile, ethanol, acetone, methanol and ethyl acetate with HPLC grade), and Sumatex Brazil (hydrogen peroxide, H₂O₂), and ultrapure water was provided by Milli-Q apparatus, Millipore[®]. BPA stock solution of 1 mg·L⁻¹ was prepared dissolving the required amount of BPA in ultrapure water. The H₂O₂ stock solution containing 50 mg·L⁻¹ was obtained by dilution in ultrapure water.

Advanced oxidation process

The UV/H₂O₂ experiments were conducted on a bench scale and UV radiation was produced by a low-pressure lamp (20 W) with $6.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ of intensity (measured by Delta ohm HD 2012.2 radiometer), at 254 nm. The UV dose (kJ·m⁻²) was determined by the product of the average acting intensity and exposure time (EPA 2003). Based on the concentration range in which BPA is commonly found in the environment, concentrations of 1 and 10 µg·L⁻¹ were selected for the solutions used as samples in this treatment. The parameters and their respective levels are shown in Table A1 in the Appendix (available online).

The results were analyzed using a factorial experimental design, which generates an equation (model) that is composed of a list of coefficients multiplied by an associated factor. A general factorial design model can be represented

Downloaded from https://iwaponline.com/wst/article-pdf/doi/10.2166/wst.2020.024/648317/wst2020024.pdf

by Equation (1):

$$Y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + \ldots + a_{12}AB + a_{13}AC + \ldots \quad (1)$$

where the letters A, B, C, etc. represent the factors in the model and a_n represent the coefficients associated with the *n*th factor. Combinations of factors (such as AB) represent interactions between the individual factors in that term.

This experimental design aims to investigate the influence of the experimental variables of interest and their interaction effects in BPA removal at two levels (-1 and 1). The central point (zero level) is the mean value of all variables' levels, being included in the experimental design in order to obtain an estimate of statistical errors, by performing replicates only at that point. The evaluation was carried out simultaneously using a 2^3 factorial design elaborated by Design-Expert 6.0.6, a design-of-experiment software tool from Stat-Ease, Inc. Table A2 in the Appendix shows the standard array for three factors and eight experiments plus three center points. It also shows the run order and the response. The quantitative parameters were: initial BPA concentration (A), UV dose (B) and hydrogen peroxide concentration (C).

Photolysis with an UV radiation was produced by a lowpressure lamp (20 W) with 6.8 W·m⁻² of intensity, at 254 nm. UV dose of 48.96 kJ·m⁻² was applied in a solution containing 0.7 μ g·L⁻¹ of BPA.

Experimental results were analyzed applying the analysis of variance (ANOVA) technique at the 95% confidence level. The concentrations of BPA were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) with a fluorescence detector.

Membrane separation process and characterization

A MSP using a RO membrane (TW30-4040, polyamide, Dow FILMTEC, see Lenntech (n.d.)) was employed in this work to remove BPA. The pure water permeability value associated with the membrane was determined using a stainless steel dead-end separation system (Table 1).

Membrane zeta potential provides a quantification of the membrane surface's electrical charge and was measured using a Zeta Plus analyzer (Anton Paar) and the software At. Membrane contact angle is an index of the surface's hydrophilicity or hydrophobicity. The static contact angle of dry membrane samples was measured in triplicate with ultrapure water, using a goniometer (Data Physics, OCA-15 analyzer) and using the software SCA20 (Table 1).

Graphs of flow $(J) \times \text{time}$ (t) were plotted for all conducted processes. Equation (2) was used to obtain the membrane flow (J), where the effective filtration area was 86.5 cm²; V and A are volume and area, respectively (Harbert *et al.* 2006).

$$J = \frac{V(L)}{A(m^2) \times t(h)}$$
(2)

The experiments were carried out at concentrations of $10 \ \mu g \cdot L^{-1}$ and $1,000 \ \mu g \cdot L^{-1}$ with laboratory-grade water at neutral pH. These concentrations matched those found in the environment (Sharma *et al.* 2015). A recuperation ratio of 60% was kept for all procedures at 5, 10, 15 and 20 bar of pressure. At the end of the treatment, two bottles containing 500 mL of permeate each were collected in order to perform HPLC analysis and YES assay. The concentrate was also collected and analyzed the same way. Equation (3) shows how recuperation ratio was calculated, where Rec (%), Qp and Q are recuperation ratio, permeate flow and input flow, respectively (Judd & Jefferson 2003).

$$\operatorname{Rec} = \frac{\operatorname{Qp}}{\operatorname{Q}} \times 100 \tag{3}$$

The membrane's selective property is normally quantified as the efficiency of rejection (%), calculated as shown in Equation (4), where Cf is the concentration of solute in the feed and Cp is the concentration of solute in the permeate (Judd & Jefferson 2003).

Efficiency of rejection =
$$\left(1 - \frac{Cp}{Cf}\right) \times 100$$
 (4)

Table 1	Characteristics	of the	TW30 ^a	membrane
---------	-----------------	--------	-------------------	----------

Material	Flux ^b (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	Pure water permeability (L· h^{-1} · m^{-2} ·bar)	Rejection (%)	Zeta potential ^c (mV)	Contact angle (°)
Polyamide TFC	121 ± 7.2	6.5 (±1.2)	92.3 ± 0.6	-34	56.1

^aDow Film Techmembranes

^bMeasured at 20 bar.

^cMeasured at pH = 7 at 0.01 M with KCl.

Adsorption test

Bottle tests were performed in duplicate following the method described by Comerton et al. (2007) with some modifications. To estimate the extent of BPA adsorption by TW30 membrane in ultrapure water, membrane coupons $(19 \text{ cm} \times 14 \text{ cm})$ were cut into small pieces (around $4 \text{ cm} \times 14 \text{ cm})$ 4 cm), and placed in 1 L amber bottles filled with solutions of BPA with concentration of approximately $10 \,\mu g \cdot L^{-1}$ in ultrapure water. The same test was done in solutions containing $1,000 \ \mu g \cdot L^{-1}$ of BPA. Control experiments, where no membranes were added, were performed in duplicate to correct any influence from the water matrix itself as well as any potential BPA losses due to adsorption on the bottle walls. The bottles were mixed for 24 h using an Orbital stirring table NT 145-155 (20% (~50 rpm)), at 25 °C. After 24 h, the membranes were removed from the bottles and the samples were analyzed in HPLC/FLU. BPA concentrations (C) measured after the 24 h bottle test were compared with their initial concentrations (C_0) , fed to each bottle. Values were normalized by dividing the C/C_0 ratio of each sample by the control experiment's C/C_0 ratio. Therefore, a normalized C/C_0 value of 1.0 would indicate no adsorption by the membrane whereas a value of 0 would indicate a complete adsorption.

Analytical methods

The quantitative determination of BPA was performed by HPLC/FLU from Waters Corporation®. The chromatographic separation was conducted using a Waters Novapak PAH C18 column (4.6×250 mm, 5-µm particle size) at 40 °C. The method consisted of isocratic elution, varying the percentage of acetonitrile (ACN) and ultrapure water at a flow rate of $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ for 8 min with 60% ACN and 40% of ultrapure water. The injection volume was set to $20\,\mu\text{L}$ and the signal was received by a fluorescence detector with emission at 300 nm and excitation at 223 nm. The chromatograms obtained were processed by a Breeze 2 data handling system. The recovery was 110% (Inmetro 2018), the linearity stayed above 0.99 and the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were 5.8 and 250 ng L^{-1} , respectively. After the treatments, the samples were acidified to pH 2 and stored at 4 °C until extraction.

For extraction, 500 mL of each sample was passed through a solid-phase extraction (SPE) cartridge from Phenomenex[®] (Strata-X, 500 mg/6 mL). The cartridge was activated by 5 mL of ethyl acetate, 5 mL of methanol and

5 mL of ultrapure water and, then, washed with 10 mL of ultrapure water at pH 2. The elution was provided by 6 mL of ethyl acetate (Rodrigues 2012). Then, the sample was dried and resuspended in 1 mL of ACN for HPLC injection and in 2 mL of ethanol for estrogenic activity analysis. The concentrations of the target BPA, as well as LOD and LOQ for all steps of analytical methods, were determined by Equation (5):

$$[BPA] = \frac{R \times V_{res}}{V_{ext}}$$
(5)

where R is the equipment response (concentration of resuspended sample), V_{res} is the resuspended volume and V_{ext} is the extraction volume.

Assessment of the estrogenic activity

The estrogenic activity of BPA samples in pure water before and after UV/H₂O₂ and RO membrane treatments was determined by a YES assay. The methodology of the YES assay used in this study (including details of the medium components) has been previously described by Routledge & Sumpter (1996), with certain modifications. Briefly, estrogenic chemicals interact with the human estrogen receptor α (ER α) gene, inserted in yeast strain *Saccharomyces cerevisiae*. The yeast contains the human estrogen receptor gene linked to a receptor gene coding for β -galactosidase (β -gal). In the presence of estrogenic substances, the β -galactosidase enzyme is produced and secreted into the assay medium, where it breaks down the chromogenic substrate CPRG in response to the binding of the estrogen compound (Routledge & Sumpter 1996).

The dose-response curve of E2 represents the positive control, being a compound of high estrogenic activity, and ethanol, the negative control. In this study, dose-response curves of E2 and BPA were obtained for two concentration ranges in the wells: 2,724 to $1.33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and 24,750,000 to 12,090 ng·L⁻¹, respectively. After this, the plates were kept for 72 h at 30 °C in an incubator (New Ethics 410). At the end of the incubation period, the absorbance was read at 575 nm (for color) and 620 nm (for turbidity) by means of a plate reader (SpectraMax M3, Molecular Devices). The LOQ was $0.12 \pm 0.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dose-response curves for the standard were obtained graphically by E2 concentration vs. estrogenic response on the corrected absorbance at 575 nm. The resulting sigmoidal curves were fitted to a symmetrical logistic function (Origin 6.0, Microsoft, USA). The sample's estrogenic activity was calculated as equivalents of E2 (EEQ) by interpolation from the standard curve for E2 (ng·L⁻¹). These values were divided by SPE concentration factor, resulting in the final concentration of the water sample as EEQ (ng·L⁻¹). Moreover, the results were presented as relative potency (RP) compared to 17β -estradiol and were calculated as the ratio between the EC50 for E2 and EC50 for BPA, as demonstrated in Equation (6).

$$RP = \frac{EC50 \ E2}{EC50 \ BPA} \tag{6}$$

RESULTS AND DISCUSSION

Advanced oxidation process

In order to assess the efficiency of UV/H_2O_2 treatment process, experiments were performed according to a factorial experimental design with a triplicate at the central point. Table 2 presents the results of BPA degradation by UV/H_2O_2 .

The best BPA removal occurred in experiments 7 and 8, as shown in Table 2. In both experiments, the UV dose was the same, $48.96 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$. In experiment 7, the BPA/H₂O₂ ratio was 1:100 and in experiment 8 it was 1:10. It was observed that at the higher UV dose, initial concentration of BPA did not influence its removal. The

 Table 2
 Factorial design matrix for three variables with its values, final concentration of BPA and the percentage of BPA removal in ultrapure water after UV/H₂O₂ treatment

Exp.	Α: [BPA]i (μg·L ⁻¹)	B: UV dose (kJ·m ⁻²)	C: [H ₂ O ₂] (μg·L ⁻¹)	[BPA]f (μg·L ⁻¹)	Response: Removal (%)
1	1	24.48	10	0.95	5.3
2	10	24.48	10	7.94	20.6
3	1	48.96	10	0.83	16.8
4	10	48.96	10	8.24	17.6
5	1	24.48	100	0.87	13.3
6	10	24.48	100	6.82	31.8
7	1	48.96	100	0.53	46.3
8	10	48.96	100	5.13	48.0
9	5.5	36.72	55	3.32	24.7
10	5.5	36.72	55	3.04	23.2
11	5.5	36.72	55	3.23	21.6

Exp., experiment; [BPA]i, initial concentration of BPA; [BPA]f, final concentration of BPA.

1:1 BPA/H₂O₂ ratio in experiments 2 and 4 showed similar results despite the UV dose variation. However, this ratio is not ideal, indicating the need for more hydroxyl radicals to oxidize BPA. The pair of experiments with the lower UV dose (1-2; 5-6) followed the same trend, because the photodegradation studies showed that UV/ H₂O₂ treatment followed a first order reaction rate (the speed of the reaction is given by r = kC, where k is kinetic constant) proportional to the BPA concentration range of $mg \cdot L^{-1}$ to $\mu g \cdot L^{-1}$ (Rosenfeldt & Linden 2004). In BPA photolysis experiments, BPA removal percentage was 2.4%, showing that the BPA removal was low. According to the literature, several studies showed that UV radiation alone has an insignificant effect on BPA degradation. Therefore, the photolysis process would require extended irradiation times and large energy amounts (Rosenfeldt & Linden 2004).

The interaction factors affecting BPA removal were determined by performing the ANOVA, presented in Table A3 in the Appendix.

The final empirical model expressed in coded factors (Equation (1)) for the removal of BPA is presented in Equation (7):

$$Y = 24.96 + 4.54A + 7.21B + 9.89C - 3.91AB + 5.09BC \quad (7)$$

All the single variables (A, B and C) presented a positive coefficient in the empirical model, which means that the higher their values, the greater the BPA removal percentage. On the other hand, the AB interaction showed a negative coefficient, which suggests that when these two variables are either at their higher or at their lower levels, the response will be reduced. However, the BC interaction had a positive coefficient; in other words, when these two variables are either at their higher or at their lower levels, the response will be increased.

A good correlation between the predicted and the actual experimental results is presented in Figure A1 in the Appendix (available online). The regression model had a high correlation coefficient, $R^2 = 0.9955$.

From Figure A2 in the Appendix and the coefficients of Equation (7), it may be inferred that the H_2O_2 concentration (C) was the most important variable for BPA removal efficiency, since its coefficient was the largest.

From the cube graph presented in Figure 1, the best response was achieved using the higher levels of all three parameters, which corresponds to a BPA removal percentage of 47.78%, followed closely by the experiment at the

Corrected Proof





6

Figure 1 | Cube graph of the three UV/H₂O₂ treatment factors evaluated for affecting BPA removal efficiency.

same conditions but at the lower BPA concentration, which generates a removal percentage of 46.53%.

In plane AB of Figure 1, one can see that, at the lower dose of UV, the BPA degradation increases with the increase of initial BPA concentration, which was also observed by Sharma *et al.* (2016). However, at the higher dose of UV, the BPA initial concentration did not influence significantly its removal efficiency. Also, besides the initial concentration of BPA and UV dose, the increase of hydrogen peroxide concentration increased the BPA removal percentage, which matches what was observed by Chen *et al.* (2007), who observed that BPA degradation occurred due to the increase of hydroxyl radicals concentration in solutions with high H_2O_2 dosage.

Membrane process and adsorption

Figure A3 in the Appendix shows the flow of the TW30 membrane over time. Table 3 shows the results of rejection efficiencies for $10 \ \mu g \cdot L^{-1}$ and $1,000 \ \mu g \cdot L^{-1}$ solutions of BPA at pressures of 5, 10, 15 and 20 bar, respectively.

Table 3 | Percentage rejection of TW30 membrane for the solutions of 10 $\mu g\cdot L^{-1}$ and 1,000 $\mu g\cdot L^{-1}$ of BPA at the pressures studied

	Rejection (%)				
Pressure (bar)	Samples with 10 μ g·L ⁻¹ BPA	Samples with 1,000 $\mu g \cdot L^{-1}$ BPA			
5	72	65			
10	66	62			
15	84	61			
20	77	61			

As shown in Figure A3 in the Appendix, the flow declines as BPA concentration increases, resulting in a concentration polarization, which is an accumulation of a solute on the membrane surface (Harbert *et al.* 2006). This phenomenon can result in the increase of the passage of solute through the membrane and, consequently, in a low rejection percentage (Mulder 1987) (Table 3).

The normalized C/C₀ values for the TW30 membrane from ultrapure water in the bottle test with $10 \ \mu g \cdot L^{-1}$ of BPA were 1.000 ± 0.006 for control and 0.6601 ± 0.0006 for the sample. In the bottle test with $1,000 \ \mu g \cdot L^{-1}$ of BPA, the values were 0.99 ± 0.01 and 0.48 ± 0.05 for control and sample, respectively. The results indicate an adsorption of BPA on the membrane surface of $0.13 \ m g \cdot m^{-2}$ for lower concentration and $19 \ m g \cdot m^{-2}$ for the higher. Kimura *et al.* (2003) concluded that the adsorption of hydrophobic compounds on the membrane was significant, especially when compounds were electrostatically neutral. Sorption of micropollutant on membrane material was also studied by Semião & Schafer (2011), showing that adsorption is not limited by micropollutant liquid phase concentration.

For the samples with 10 μ g·L⁻¹ of BPA in feed water, the concentrations of permeate and concentrate at each pressure of 5, 10, 15 and 20 bar were 2.5, 3.1, 1.4, 2.0 μ g·L⁻¹ and 4.0, 4.5, 8.5, 3.7 μ g·L⁻¹, respectively. Results for samples with 1,000 μ g·L⁻¹ of BPA in feed water were 400, 500, 450, and $480 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in the permeate and 1,795, 1,200, 1,050, and $875 \,\mu g \cdot L^{-1}$ in the concentrate. Therefore, the rejection efficiency for the samples ranged from 61% to 84%, where the best values were obtained in the samples with the lower BPA concentration in the feed solution (Table 3). By contrast, Yüksel et al. (2013) applied an even higher BPA concentration of 50 mg \cdot L⁻¹ in the feed solution with operating pressure of 10 bar and concluded that polyamide membrane BW30 demonstrated a good performance with almost a complete rejection of BPA (>98%). Nonetheless, in the present study, the membrane used was TW30, which features a 92% saline rejection (Table 1). Despite this, the result was consistent with that presented by Al-Rifai et al. (2011), who detected BPA in WWTP influent with a concentration ranging from 6.3 to 23 μ g·L⁻¹ and, at the final recycle of water, the concentration was down to $0.5 \,\mu g \cdot L^{-1}$ after the RO process.

The maximum BPA removal achieved (84%) was obtained when samples at the lower concentration were treated at a 15 bar pressure. This result corroborates the observation of Kimura *et al.* (2004) that the rejection percentage of BPA by XLE BWRO membrane (polyamide) was 83%. The initial BPA concentration ($100 \,\mu g \cdot L^{-1}$) and applied pressure (5 bar) the authors used were lower than

those from Yüksel *et al.* (2013), who used the same membrane but with higher concentration and pressure values (50 mg·L⁻¹ of BPA and 10 bar of operating pressure). They found the BPA rejection percentage to be 98% with the same membrane. Kimura *et al.* (2003) said that EDCs with high molecular weight were detected in RO permeate, although at very low concentrations. According to the published literature, the membrane rejection efficiency may be influenced by the differences in BPA concentration and pressure applied (Yüksel *et al.* 2013).

In this study, the decrease in the rejection of BPA by a TW30 membrane may have been partially caused by the BPA adsorption on the membrane surface. During the treatment of aqueous solutions with the micropollutant at very low concentration, such as $10 \,\mu g \, L^{-1}$, losses by adsorption in the membrane material are inevitable. In our case in the sample with 10 $ug \cdot L^{-1}$ of BPA, two litres of feed solution correspond to a mass of 20 µg. In 1.2 L of permeate, there was less than $2\,\mu g$ of BPA, and in the 0.8 L of concentrate, around 6.8 µg of BPA. Therefore, 12 µg should be adsorbed by the membrane, which corresponds to less than 1.5 $mg \cdot m^{-2}$, much lower than usually reported for polymeric materials, which was $19 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (Schafer *et al.* 2006). For the samples with 1,000 μ g·L⁻¹ of BPA, the adsorption was approximately 54 mg·m⁻². According to Semião & Schafer (2011) the adsorption is governed by the initial concentration on the membrane surface. Also, the increase of pressure increased the flux through the membrane and, therefore, the hormone mass adsorbed on the membrane surface increases, reducing its retention.

Estrogenic activity of BPA and samples

BPA showed an estrogenic activity by *in vitro* YES assay ranging from 24,750,000 to 12,090 ng·L⁻¹; thus it is less estrogenic compared to the positive control (E2). Higher concentrations of BPA are needed in order to show an estrogenic activity similar to E2, as can be observed in Figure A4 in the Appendix.

Table 4 shows the values of EC50 of E2 and BPA obtained by *in vitro* YES assay. It also shows the RP for BPA.

Table 4 | EC50 and RP obtained by in vitro YES assay for E2 and BPA

Compound	EC50 (ng·L $^{-1}$)	RP
E2	47 (±0.03)	-
BPA	390,973.3 (±10)	$1.5 imes 10^{-4} \ (\pm 1.4 imes 10^{-5})$

BPA presented a weak estrogenic activity when compared to the positive control (E2), with a relative potency of 1.5×10^{-4} , which is in agreement with several authors (Rutishauser *et al.* 2004; Beck *et al.* 2006). However, this endocrine disruptor is still responsible for negative effects on living beings, such as prostate cancer, polycystic ovarian syndrome, and increased prolactin release in women (Teske & Arnold 2008). To estimate the overall estrogenic activity in each treated sample, the data from YES assay was obtained before and after treatments by AOP and RO.

Figure 2 shows a cube graph for estrogenic activity quantified as estradiol equivalent concentration (EEQ) formed during the treatment in each condition of the experiments studied (Table 2).

The AOP experiments presented initial concentrations ranging from 1,000 to 10,000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ of BPA. Therefore, this concentration range does not present estrogenic activity according to the dose-response curve of BPA (Figure A4 in the Appendix). After treatment, in some experiments estrogenic activity was observed, probably due to the formation of by-products of BPA degradation by UV/H2O2 process under the test conditions (Figure 2). Neamtu & Frimmel (2006) studied the photodegradation of BPA in the presence of H₂O₂ in pure water, surface water and wastewater effluents, and identified phenol, 1,4-dihydroxylbenzene and 1,4benzoquinone as primary degradation products of BPA. Olmez-Hanci et al. (2015), who studied the treatability of a 20 mg·L⁻¹ BPA solution with 85 mg·L⁻¹ of H₂O₂ by UV-C/ H₂O₂ and UV-C photolysis, observed the formation of degradation by-products with more estrogenic activity than the original BPA when applying the photolysis alone, while the estrogenicity of BPA was completely removed during



Figure 2 | Cube graph of the three UV/H₂O₂ treatment factors evaluated for affecting the estrogenic activity expressed in EEQ. $LOQ = 0.12 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ (central points: $0.42 \pm 0.03 \text{ EEQ}$).

UV-C/H₂O₂. Sharma *et al.* (2016) proposed the degradation mechanism of BPA and identified dimethylcyclohexane, benzophenone, dihydroxylated BPA and other intermediates during a BPA treatment using UV-C/H₂O₂. However, no studies were found in the literature on the estrogenic degradation product(s). Chen *et al.* (2007) observed that the removal of estrogenic activity was slower than the disappearance of the BPA under direct photolysis and UV +10 mg·L⁻¹ H₂O₂ oxidation by the *in vitro* assay YES, suggesting production of estrogenic degradation product(s) and an additive or synergistic response between the remaining parent BPA and any estrogenic degradation products produced.

Han *et al.* (2015) studied the degradation of BPA by ferrate(VI) and observed an increase in toxicity (with *Vibrio fischeri*) during the initial stages of treatment attributed to the generation of more toxic intermediates, such as benzoquinone, hydroquinone, styrene and p-isopropyl phenol. Further degradation of these intermediates by ferrate(VI) resulted in the eventual gradual decrease in toxicity.

Figure 3 shows the percentage reduction of estrogenic activity of samples with 1,000 μ g·L⁻¹ of BPA in the feed water treated by RO process at each applied pressure.

The estrogenic activity of the samples with $10 \ \mu g \cdot L^{-1}$ of the BPA in feed water, measured by *in vitro* YES assay, in the permeate were below the LOQ. Lee *et al.* (2008) observed a 96% reduction in estrogen activity in domestic sewage, initially containing $1.2 \ ng \cdot L^{-1}$ EEQ, by RO membranes. The permeate stream presented a concentration of $0.05 \ ng \cdot L^{-1}$ EEQ. According to the authors, the EEQ values of the permeate did not induce vitellogenin in male fish in a short-term exposure.

In the RO process, the initial estrogenic activity ranged from 90 to $30 \pm 0.02 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and, after treatment, it ranged from 20 to $30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ EEQ, resulting in a maximum



Figure 3 | Reduction of estrogenic activity of samples with BPA treated by RO process. Initial BPA concentrations = $1,000 \ \mu g L^{-1}$, RO pressures = $5, 10, 15 \ and 20 \ bar$.

reduction of 68% at 20 bar. RO process formed a concentrate ranging from 30 to 110 ng·L⁻¹ EEQ. Olmez-Hanci *et al.* (2015) showed a complete estrogenicity removal for a BPA solution in pure water using AOPs, such as UV/H₂O₂ (20 mg·L⁻¹ of BPA with 85 mg·L⁻¹ of H₂O₂).

On the other hand, the concentration values for the BPA samples' permeates $(400-500 \ \mu g \cdot L^{-1})$ and concentrates $(875-1,795 \ \mu g \cdot L^{-1})$ may affect male goldfish (*Carassius auratus*), according to Hatef *et al.* (2012). The authors observed that the total number, volume, and motility of sperm had decreased in male goldfish exposed to concentrations of BPA between 0.2 and 20 $\mu g \cdot L^{-1}$ for 90 days, whereas the sperm density and velocity were only reduced at 20 $\mu g \cdot L^{-1}$ of BPA. The results support the hypothesis that BPA may exert both anti-androgenic and estrogenic effects, depending on the concentration, which may cause a negative impact on sperm quality.

Studies have shown that BPA has a synergistic effect with other estrogenic substances, such as 17α -ethynylestradiol, which is used in contraceptives. Bhandari *et al.* (2015) observed a significant reduction in offspring fertilization rate in two later generations of medaka fish (*Oryzias latipes*) when $100 \,\mu g \cdot L^{-1}$ of BPA was analyzed along with $0.05 \,\mu g \cdot L^{-1}$ of 17α -ethinylestradiol, as well as a reduction of embryo survival in offspring three generations later.

CONCLUSIONS

This study investigated the degradation and removal of BPA from water by UV/H₂O₂ and RO processes in bench-scale. Additionally, it evaluated changes in the estrogenic activity (by the treatment processes using in vitro YES assay) and the adsorption of BPA by the membrane surface, at concentrations typically found in the environment (at a $\mu g \cdot L^{-1}$ range). In the UV/H₂O₂ process, the maximum BPA degradation obtained was 48% when using the highest values of all studied parameters $(10 \,\mu g \cdot L^{-1}$ of initial BPA, 48.48 kJ·m⁻² of UV dose and 100 μ g·L⁻¹ of H₂O₂). The H₂O₂ concentration was the most important variable for BPA removal efficiency. In the UV/H₂O₂ process, when the highest UV dose was applied, the initial concentration of BPA did not interfere with the compound's removal efficiency. However, when lower doses of UV were used, a similar removal efficiency was not observed: a higher BPA removal efficiency was achieved at the higher initial concentration of BPA.

An 84% BPA removal was obtained by the RO membrane when the pressure applied was 15 bar and at the lower initial concentration $(10 \,\mu g \cdot L^{-1})$. All experiments showed small rejection efficiencies due to the adsorption of BPA by the TW30 membrane's surface. Thus, the RO membrane showed a greater BPA removal efficiency for samples containing $10 \,\mu g \cdot L^{-1}$ of BPA than did UV/H₂O₂ at the evaluated treatment conditions. Moreover, estrogenic activities were observed in the outlets of UV/H₂O₂ process, probably caused by the formation of BPA degradation byproducts during the treatment under the test conditions. In the RO process experiments, estrogenicity was not observed in the permeates, in this concentration range by YES assay. For the higher BPA concentration samples $(1,000 \, \mu g \cdot L^{-1})$, other processes must be applied along with the RO process, as there was a removal efficiency reduction due to BPA adsorption on the membrane's surface and because of the presence of estrogenic activity.

DECLARATIONS OF INTEREST

None.

9

FUNDING INFORMATION

This research was funded by the Coordenação de Aperfeicoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES), the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Carlos Chagas Filho Foundation for Research Support of the State of Rio de Janeiro (FAPERJ).

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this paper is available online at https://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.024.

REFERENCES

- Al-Rifai, J. H., Khabbaz, H. & Schäfer, A. I. 2011 Removal of pharmaceutical and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. Separation and Purification Technology 77, 60-67.
- Beck, I. C., Bruhn, R. & Gandrass, J. 2006 Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen. Chemosphere 63, 1870-1878.

- Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P. & Amy, G. 2004 Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review. Water Research 38, 2795-2809.
- Bhandari, R. K., Deem, S. L., Holliday, D. K., Jandegian, C. M., Kassotis, C. D., Nagel, S. C., Tillitt, D. E., vom Saal, F. S. & Rosenfeld, C. S. 2015 Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. General and Comparative Endocrinology 214, 195 - 219.
- Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N. & Tutundjan, R. 2016 Are UV photolysis and UV/H2O2 process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. Water Research 100, 357-366.
- Chen, P.-I., Kullmam, S. W., Hinton, D. E. & Linden, K. G. 2007 Comparison of polychromatic and monochromatic UV-based treatments of bisphenol-A in water via toxocity assessments. Chemosphere 68, 1041-1049.
- Chen, J. L., Ravindran, S., Swift, S. & Singhal, N. 2018 Changes in estrogenicity and micropollutant concentrations across unit processes in a biological wastewater treatment system. Water Science and Technology 77, 1673-1682.
- Comerton, A. M., Andrews, R. C., Bagley, D. M. & Yang, P. 2007 Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. Journal of Membrane Science 303 (1-2), 267-277.
- Commission of the European Communities. 2002 Opinion of the Scientific Committee on Food on Bisphenol. SCF/CS/PM/ 3936.
- EPA 2003 Ultraviolet Disinfection Guidance Manual. EPA Office of Water, Washington, DC, USA.
- Goloubkova, T. & Spritzer, P. M. 2000 Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A. Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia, São Paulo, 44, 323-330.
- Han, Q., Wang, H., Dong, W., Liu, T., Yin, Y. & Fan, H. 2015 Degradation of bisphenol-A by ferrate(VI) oxidation: kinects, products and toxicity assessment. Chemical Engineering Journal 262, 34-40.
- Harbert, A. C., Borges, C. P. & Nobrega, R. 2006 Membrane Separation Processes. E-papers, Rio de Janeiro, Brazil.
- Hatef, A., Zare, A., Alavi, S. M. H., Habibi, H. R. & Linhart, O. 2012 Modulations in androgen and estrogen mediating genes and testicular response in male goldfish exposed to bisphenol A. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 2069–2077.
- Inmetro 2018 Guidance on Validation of Analytical Methods. General Coordination of Accreditation, Rio de Janeiro, Brazil.
- Joss, A., Siegrist, H. & Ternes, T. A. 2008 Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? Water Science and Technology 57, 251-255.
- Judd, S. & Jefferson, B. 2003 Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Reuse. Elsevier, London, UK.
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J. E. & Watanabe, Y. 2003 Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. Journal of Membrane Science 221, 89-101.
- Kimura, K., Toshima, S., Amy, G. & Watanabe, Y. 2004 Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and

Corrected Proof

pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science* **245**, 71–78.

- Kolle, S. N., Kamp, H. G., Huener, H. A., Knickel, J., Verlohner, A., Woitkowiak, C., Landsiedel, R. & van Ravenzwaay, B. 2010 In house validation of recombinant yeast estrogen and androgen receptor agonist and antagonist screening assays. *Toxicology in Vitro* 24, 2030–2040.
- Lee, J., Lee, B. C., Ra, J. S., Cho, J., Kim, I. S., Chang, N. I., Kim, H. K. & Kim, S. D. 2008 Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment process. *Chemosphere* **71**, 1582–1592.
- Lenntech n.d. *FILMTEC*[™] *Membranes: Tape-Wrapped TW30-*4040 *Elements for Commercial Applications*. Available from: https://www.lenntech.com/Datasheets/Dow-Filmtec-TW30-4040.pdf (accessed 3 July 2018).
- Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F. & Zhang, J. 2014 Removal of trace antibiotics from wastewater: a systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* 240, 211–220.
- Michałowicz, J. 2014 Bisphenol A sources, toxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 37 (2), 738–758.
- Mulder, M. 1987 *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Neamţu, M. & Frimmel, F. H. 2006 Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Research* 40, 3745–3750.
- Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D. G. & Guida, M. 2015 S₂O₈²⁻/UV-C and H₂O₂/UV-C treatment of Bisphenol A: assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere* **119**, 115–123.
- Rodrigues, K. L. T. 2012 Development of Analytical Methodology for the Simultaneous Determination of Emerging Microcontaminants in Surface Waters by Gem Chromatography Coupled to Mass Spectrometry. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brazil.
- Rosenfeldt, E. J. & Linden, K. G. 2004 Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology* 38, 5476–5483.
- Routledge, E. J. & Sumpter, J. P. 1996 Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental. Toxicology Chemistry* 15 (3), 241–248.
- Rutishauser, B. V., Pesonen, M., Escher, B. I., Ackermann, G. E., Aerni, H. R., Suter, M. J. F. & Eggen, R. I. L. 2004 Comparative analysis of estrogenic activity in sewage treatment plant effluents involving three in vitro assays and

chemical analysis of steroids. *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**, 857–864.

- Sadmani, A. H. M. A., Andrews, R. C. & Bagley, D. M. 2014 Influence of naturally occurring dissolved organic matter, colloids, and cations on nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds. *Chemosphere* 117, 170–177.
- Santhi, V. A., Sakai, N., Ahmad, E. D. & Mustafa, A. M. 2012 Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water. Science of the Total Environment 427, 332–338.
- Schafer, A. I., Nghiem, L. D. & Oschmann, N. 2006 Bisphenol A retention in the direct ultrafiltration of greywater. *Journal of Membrane Science* 283, 233–243.
- Semião, A. J. C. & Schäfer, A. I. 2011 Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes. *Journal* of Membrane Science 381, 132–141.
- Sharma, J., Mishra, I. M. & Kumar, V. 2015 Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/ S₂O₈²⁻ oxidation systems. *Journal of Environmental Management* **156**, 266–275.
- Sharma, J., Mishra, I. M. & Kumar, V. 2016 Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium persulfate (SPS). *Journal of Environmental Management* **166**, 12–22.
- Silva, L. L. S., Moreira, C. G., Curzio, B. A. & da Fonseca, F. V. 2017 Micropollutant removal from water by membrane and advanced oxidation processes – a review. *Journal of Water Resource and Protection* 9, 411–431.
- Staples, C. A., Dom, P. B., Klecka, G. M., Sandra, T. O. & Harris, L. R. 1998 A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 36 (10), 2149–2173.
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G. & Fan, Q. 2010 Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. Water Research 44, 417–426.
- Teske, S. S. & Arnold, R. G. 2008 Removal of natural and xenoestrogens during conventional wastewater treatment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* **7**, 107–124.
- WWF European Toxics Programme Report 2000 Bisphenol A: A Known Endocrine Disruptor.
- Yüksel, S., Kabay, N. & Yüksel, M. 2013 Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. *Journal of Hazardous Materials* 263, 307–310.
- Zanette, J. C., Veit, M. T., Gonçalves, G. C., Palácio, S. M., Scremin, F. R., Torquato, A. S. & Vieira, M. R. S. A. 2018 A study on the removal of prednisone from aqueous solutions by adsorption onto a vegetal activated carbon. *Water Science* and Technology **78** (11), 2328–2337.

First received 1 March 2019; accepted in revised form 17 January 2020. Available online 27 January 2020

ANEXO 3

Assessment of the solute-membrane interaction at reverse osmosis (RO) membrane of 17α-ethinylestradiol (EE2) in aqueous solutions

Carolina G. Moreira^{1*}, Henrique G. Santos¹, Vanessa M. O. C. da Silva¹, Daniele M. Bila², Fabiana V. Fonseca¹

¹School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro. Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, Brazil. ²Department of Sanitary Engineering and Environment, State University of Rio de Janeiro, 20550-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

*Corresponding author. Tel +55 21 987567521 E-mail address: <u>carolinagomesmoreira@gmail.com</u> (C. Moreira)

ABSTRACT

Models are applied to describe the retention of micropollutant on RO membranes. Permeate flux decrease can be described by mathematical models, with the permeation of organic compounds that reduce the removal efficiency of membranes. The aim of this study was to evaluate the solute-membrane interaction and permeate flux decrease when samples of aqueous solutions containing 17a-ethinylestradiol (EE2) in different concentrations are permeated at 5 and 10 bar in a bench-scale dead-end system. An adsorption test was performed and the fouling mechanism was assessed by Hermia's model at concentrations typically found in the environment ($\mu g.L^{-1}$). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra have indicated the presence of EE2 on the membrane surface. Membrane rejection of EE2 ranged from 90% to 98%, where the highest values were obtained for the feed solution with lower concentration. The rejection mechanism of EE2 by TW30 membrane was size exclusion at the most part of experimental conditions studied except at the highest concentration of EE2 permeated at 10 bar, which was also removed by adsorption mechanism (32 mg.m⁻²). In the adsorption tests, the adsorptions of EE2 on the membrane surface were 0.1 mg.m⁻² for the solution with lower concentration and 11 mg.m⁻² for the one with higher concentration. The rejection was influenced by fouling and polarization concentration. A fouled membrane has a higher rejection of hydrophobic neutral compounds and the polarization concentration reduces rejection. Hermia's model demonstrated that the values fitted better the standard blocking filtration and cake filtration equations for describing the fouling mechanism.

Keywords: 17α-ethinylestradiol (EE2); Reverse osmosis (RO); Adsorption/fouling mechanism; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); Hermia's model

1. Introduction

Organic micropollutants or emerging organic contaminants may be harmful to the proper functioning of endocrine systems of humans and animals, altering or inhibiting their hormonal functions and, therefore, they are classified as endocrine disruptors compound (EDC) (Bila and Dezotti, 2007; Esteban et al., 2014). Among these substances, there is 17α -ethinylestradiol (EE2) which has been extensively used as an active ingredient of oral contraceptive and discharged into natural waters (Ren et al., 2017).

Studies have shown that, in women, EE2 is responsible for the increasing incidence of breast and vagina cancer, endometriosis, polycystic ovaries and other ovarian dysfunctions. Moreover, an increased incidence of testicular and prostate cancer, reduced sperm production and even infertility are observed in men. Common effects for both genders are metabolic diseases such as diabetes and obesity (Cunha et al., 2016). Studies have addressed hormone concentrations found in wastewater treatment plants in China, France, Germany, Italy, Korea, Sweden, and the United States ranging from 0.001 to 0.8 μ g.L⁻¹ (Luo et al., 2014). Furthermore, the EE2 is present in surface water with an average concentration of 0.35 μ g.L⁻¹ (He et al., 2019).

Among the observed effects in aquatic species with concentrations ranging from 16 to 840 ng.L⁻¹ (Aris et al. 2014), there are growth changes and physical deformities in half of the individuals of species *Pimephales promelas* (Länge et al. 2001), hepatosomal index increase, vitellogenin (VTG) concentration increment in males of *Chalcalburnus tarichi* species (Kaptaner et al. 2009), alteration of gene transcriptions affecting organ function and death of 22% of individuals of *Xenopus laevis* species (Tompsett, et al. , 2012).

Micropollutant removal by membrane separation processes (MSP) is a commonly researched topic, especially when reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) are applied, which are membranes capable of retaining particles bigger than 10 and 100 Da, respectively (Harbert et al. 2006; Kim et al. 2018). Such application is possible since most micropollutants have molecule sizes ranging from 200 to 400 Da (Sui et al., 2010). RO membranes are non-porous barriers, their permeate flux is naturally diffusive and they are resistant to a wide pH range, high temperatures and the presence of caustic products. They can be applied in brackish water and seawater desalination, water treatment, ultrapure water production, hard water treatment, food industry, among others (Harbert et al. 2006). RO can also be used in combination with other separation processes such as microfiltration, ultrafiltration, distillation and pervaporation, thus increasing its effectiveness (Sahar et al. 2011; Al-Rifai et al. 2011).

Fouling is a phenomenon that usually occurs with RO membranes, which can be physical, chemical, biological or even caused by salt precipitation. Chemical fouling is caused by adsorption of organic materials on the membrane surface, which is usually synthesized from polymeric materials such as polyamide, hydrophobic and with ionic properties. This chemical adsorption, caused by the presence of organics in the feed stream, modifies the internal structure of membranes by filling their intermolecular spaces with hydrophobic components, thus reducing the diffusive effect of water and facilitating the passage of compounds with high Log K_{ow} values (Li et al. 2008).

Micropollutants can be divided into some groups according to their pKa and log K_{ow} values: hydrophilic neutral compounds, hydrophobic neutral compound, hydrophilic ions and hydrophobic ions (Yangali-Quintanilla et al. 2009). Therefore, for a hydrophilic and negatively charged membrane, the fouling phenomenon as a consequence of the process helps to easily retain hydrophobic neutral species (as the cake formed on the membrane surface acts as an additional barrier) and hydrophilic ionic compounds (because of the electrostatic repulsion). The cake also easily adsorb hydrophilic neutral compounds (Linares et al. 2011).

Some factors should be considered before using MSP, such as the physicochemical characteristics of the components to be removed, transport mechanisms and matrix effect (Chon et al., 2012). Membrane selectivity may be related to the following mechanisms: size exclusion, electrostatic repulsion, adsorption, diffusion, solute-solute interaction and fouling (Bellona et al. 2004; Rizzo et al., 2019). Many studies have been developed aiming to remove micropollutants from aqueous matrices by RO membrane processes (Yuksel et al. 2013; Cartagena et al. 2013; Kim et al. 2018).

Due to the complexity of membrane systems, research is conducted applying mathematical models that describe membrane retention of solutes by electrostatic exclusion, diffusion of solutes and adsorption. Permeate flux decrease may also be described by mathematical models (Park et al. 2019a,b), with the permeation of organic compounds that reduce the removal efficiency of NF/RO membranes (Li et al. 2018). Therefore, the aim of this study was to evaluate the solute-membrane interaction and permeate flux decrease when EE2 solutions at different concentrations are fed to a bench-scale dead-end RO system at 5 and 10 bar.

1. Materials and methods

2.1. Chemicals

EE2 from Sigma-Aldrich with purity degree above 98% was used as well as acetonitrile, methanol and ethyl acetate with HPLC grade from Tedia Brazil. Ultrapure water was provided by Milli-Q apparatus, Millipore®. **Table 1** shows the physicochemical properties of EE2. The compound was dissolved in acetonitrile to produce a 1000 μ g.L⁻¹ stock solution. Working solutions with specific concentrations were obtained by successive dilutions of the stock solution.

Table 1

Chemical structure and characteristics of 17a-ethinyl estradiol Name Molar Log **pK**_a **Structure** weight (abbreviation) Kow $(g.mol^{-1})$ 17α-296.2 3.7 ~10.5 ethinylestradiol (EE2) HO

2.2. Experimental procedures

2.2.1. Membrane characterization

Pure water permeability (PWP) values associated with the membrane was determined using a stainless-steel dead-end membrane system. PWP provides an indication of the maximum flux that can be achieved with the use of the evaluated membrane and it corresponds to the slope of the average flux of ultrapure water through the membrane as a function of feed pressures (Harbert et al., 2006).

Membrane Zeta Potential provides a quantification of electrical charge at membrane surface and it was measured using a Zeta Plus analyzer (Anton Paar) and the

software At. Membrane contact angle is an index of surface's hydrophilicity or hydrophobicity. A contact angle of less than 90° indicates hydrophilicity, whereas a contact angle above 90° indicates hydrophobicity. The static contact angle of dry membrane samples was measured in triplicate with ultrapure water using a goniometer Data Physics, OCA-15 analyzer model and the software SCA20.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) instrument (IRTRAN 4 FTIR spectrometer with an attenuated total reflectance (ATR) unit of ZnSe crystal) was used to evaluate possible changes on the chemical structure of membrane surface. Each experiment was a result of 120 scans collected in the wavenumber range of 4000 to 700 cm⁻¹ at a 4 cm⁻¹ resolution.

2.2.2. Reverse osmosis process

Membrane separation process (MSP) using reverse osmosis membrane (TW30-4040, polyamide, DowFilmetec) was used to remove EE2 from an aqueous solution in bench scale dead-end system. The layout of the unit is shown in **Fig. 1**. Based on the concentration range in which EE2 is commonly found in the environment $(5 - 1000 \ \mu g.L^{-1})$, the lower concentration was selected for the solution used as feed stream in this treatment at neutral pH and the higher concentration was selected for the assessment of adsorption mechanism. At the end of the treatment, two bottles containing 500 mL of permeate each were collected to perform HPLC analysis. The concentrate was also collected and analyzed the same way. A recuperation ratio of 60% was kept for all procedures at pressures of 5 and 10 bar. Equation (1) shows how recuperation ratio was calculated, where Rec (%), Qp and Q are recuperation ratio, permeate flux and feed flux, respectively (Judd and Jefferson, 2003).



Fig. 1. Layout of membrane separation process in bench scale dead-end system

$$\operatorname{Rec} = \frac{\operatorname{Qp}}{\operatorname{Q}} * 100 \tag{1}$$

Charts of Flux (J) x Time (t) were plotted for all conducted processes. Equation (2) was used to obtain J, being the effective filtration area equal to 86.5 cm^2 (Harbert et al. 2006).

$$J = \frac{V(L)}{A(m^2)xt(h)}$$
(2)

The membrane's selective property is normally quantified as the efficiency of solute rejection (%) at the permeate flux, demonstrated in equation (3), where Cf is the feed concentration of solute and Cp, the concentration of solute in the permeate flux (Judd and Jefferson, 2003). The efficiencies of rejection were assessed with both NaCl solution and EE2 solutions.

Efficiency of rejection =
$$1 - \frac{Cp}{Cf} \ge 100$$
 (3)

The volumetric permeate fluxes $(L.m^{-2}.h^{-1})$ for RO (JRO) was calculated using equation (4):

$$JRO = \frac{\Delta Vp}{Am \times \Delta t}$$
(4)

where Am is the effective membrane area; ΔVp is the permeate volume collected and Δt is the collection time.

Flux normalization at 25°C was accomplished by means of a fluid viscosity correction factor applied to Equation (2), as presented in Equation (5):

$$J(25^{\circ}\text{C}) = \frac{\Delta \text{Vp}}{\text{Am} \times \Delta t} \cdot \frac{\mu(\text{T})}{\mu(25^{\circ}\text{C})}$$
(5)

where $J(25^{\circ}C)$ is the normalized permeate flux at 25°C; $\mu(T)$ is the water viscosity at the process temperature and $\mu(25^{\circ}C)$ is the water viscosity at 25°C.

Mass balance of each analyzed compound in the feed, permeate and concentrate fluxes is given by Equation (6).

CF.VF = (CP.VP) + (CC.VC)

(6)where CF, CP, and CC are concentrations in the feed, permeate and concentrate fluxes, respectively. Similarly, VF, VP, and VC are the feed, permeate and concentrate volumes, respectively.

According to the simplified resistance-in-series model, the total filtration resistance could be divided into membrane resistance (RM) and fouling resistance (Rf). R_M was determined by Equation (7):

$$RM = \frac{1}{K \times \mu (25^{\circ}C)} \tag{7}$$

where K is the PWP membrane for each test. It was obtained from the ratio of normalized permeate flux of pure water (Iw) and applied pressures (ΔP) at 5, 10, 15 and 20 bar linearization. Rf was calculated based on the normalized sample permeate flux (Isd) obtained near the end of each experiment (equation (8)). This resistance includes concentration polarization (CP), components adsorption on the membrane surface, and scaling.

$$Rf = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (25^{\circ}C) \times Jsd} - R_M$$
(8)

where $(\Delta P - \Delta \pi)$ is the effective pressure, i.e., the difference between the applied pressure and the osmotic pressure that occurs in the opposite direction. The osmotic pressure difference was calculated using Van't Hoff equation as demonstrated in Equation 9:

$$\Delta \pi = \sum_{i=0}^{n} (Cc - Cp) \times R \times T$$
⁽⁹⁾

where R is the universal gas constant; T is the permeation temperature in Kelvin; and the sum of the difference of the molar concentration of the main dissolved species that are present in the concentrate (Cc) and permeate (Cp) at recuperation rate.

The total flux decline (FD) was calculated according to Equation (10):

$$FD = \frac{(Jwi - Jsd)}{Jwi}$$
(10)

where Jwi is the normalized permeate flux of pure water in the beginning of the experiment; Jsd is the final effluent permeate flux.

Flux decline can be attributed to concentration polarization (CP) and fouling (F). The flux decline due to CP was obtained using Equation (11):

$$CP = \frac{(\text{Jpc} - \text{Jsd})}{\text{Iwi}} \tag{11}$$

where Jpc is the volumetric water flux after EE2 solution permeation (Jwf) and Jsd is the final effluent permeate flux (Jf). The flux decline due to fouling was obtained using Equation (12):

$$F = \frac{(Jwi - Jpc)}{Jwi}$$
(12)

where Jwi is the normalized permeate flux of pure water in the beginning of the experiment; Jpc is the volumetric water flux after EE2 solution permeation.

Hermia's model was used to elucidate the fouling phenomenon (Hermia 1982; Yuan et al., 2002). By adding the cake erosion model, Hermia's law can be adapted to dead-end flow filtration mode, according to **Table 2**

Blocking filtration laws (adapted from Srisurichan et al., 2006).				
Law	Schematics	Linearized equation	Equation number	
Complete blocking Model		$-\ln\left(\frac{J0}{J}\right) - 1 = kt$	13	
Standard blocking Model		$\frac{J0}{J} - 1 = kt$	14	
Intermediate blocking Model	I Î	$\sqrt{\frac{J0}{J}} - 1 = kt$	15	
Cake blocking model		$\left(\frac{J0}{J}\right)^2 - 1 = kt$	16	

2.2.3. Adsorption test

Table 2

Bottle adsorption tests were performed in duplicate to estimate the extent of EE2 adsorption at TW30 membrane following the method described by Comerton et al. (2007) with some modifications. Membrane coupons (19 cm x 14 cm) were cut into small pieces (around 4 cm x 4 cm) and placed in 1 L amber bottles filled with 5 μ g.L⁻¹ or 1000 μ g.L⁻¹ EE2 solutions in ultrapure water. Control experiments without the membranes were performed in duplicate to correct any influence from the water matrix itself as well as any potential EE2 adsorption on the bottle walls. The bottles were mixed for 24 hours using an Orbital stirring table NT 145-155 (20% (~50 rpm)), at 25°C. Afterwards, the membranes were removed from the bottles and the remaining solutions were analyzed in HPLC/FLU. EE2 concentrations (C) measured after the 24 h bottle test were compared with their initial concentrations (C₀), fed to each bottle. Values were normalized by dividing the C/C₀ ratio of each solution by the control experiment's C/C₀ ratio. Therefore, a normalized C/C₀ value of 1.0 would indicate no adsorption by the membrane whereas a value of 0 would indicate a complete adsorption. The amount of EE2 adsorbed during such tests was calculated according to Equation (17) (Kimura et al. 2003).

$$Qad = \frac{(Co-C)x V}{\Lambda}$$
(17)

where Qad is the amount of EE2 adsorbed per membrane area during the tests, Co is the EE2 concentration before the test, C is the one after the test, V is the solution volume and A is the effective membrane area.

2.3. Analytical methods

The quantitative determination of EE2 was performed by HPLC/FLU from Waters Corporation®. The chromatographic separation was conducted using a Waters Novapak PAH C18 column (4.6×250 mm, 5-µm particle size) at 40°C. The method consisted of isocratic elution, varying the percentage of acetonitrile (ACN) and ultrapure water at a flow rate of 1 mL.min⁻¹ for 15 min, starting with 40% ACN, changing to 50% at 6 min, 30% at 9 min, and increasing to 40% at 13 min. The procedure is completed in 15 min with 60% of ultrapure water and 40 % of ACN. The injection volume was set to 20 µL and the signal was received by a fluorescence detector with emission at 306 nm and excitation at 280 nm. The chromatograms obtained were processed by a Breeze 2 data handling system. The recovery was 87% (Inmetro 2018), the linearity stayed above 0.99 and the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were 9.2 and 200 ng.L⁻¹, respectively. After the treatments, the samples were acidified to pH 2 and stored at 4°C until extraction.

For the extraction, 500 mL of each sample went through a solid-phase extraction (SPE) cartridge from Phenomenex® (Strata-X, 500 mg/6 mL). The cartridge was activated by 5 mL of ethyl acetate, 5 mL of methanol and 5 mL of ultrapure water and, then, washed with 10 mL of ultrapure water at pH 2. The elution was provided by 6 mL of ethyl acetate (Rodrigues, 2012). Then, the sample was dried and resuspended in 1 mL of ACN for HPLC injection. The concentrations of the target EE2, as well as LOD and LOQ for all steps of the analytical method, were determined by equation (18):

$$[EE2] = \frac{\text{Re x Vres}}{\text{Vext}}$$

(18)

where Re is the equipment response (concentration of resuspended sample), V_{res} is the resuspended volume and V_{ext} is the extraction volume.

2. Results and discussion

3.1. Characterization of TW30 membrane

Table 3 summarizes the characteristics of TW30 membrane used in this study. The membrane is classified as RO.

Table 3

Material	Flux* (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Pure water permeability (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar)	Rejection** (%)	Zeta potential*** (mV)	Contact angle (°)
Polyamide TFC ⁺⁺	93.7 ± 3.4	5.66 (±0.06)	92.3 ± 0.5	-34	56.1

Characteristics of TW30⁺ membrane

⁺Dow Film Techmembranes; ⁺⁺ Thin-film composite; ^{*}Measured at 20 bar; ^{**}Measured with a 2 g.L⁻¹ NaCl solution; ^{***}Measured at pH = 7 with a 0.01 M KCl solution

The membrane is negatively charged for the experiments carried out in this study because the pH of the solution used is neutral. Park et al. (2019b) reported that a low zeta potential value (-34 mV) on the membrane surface can be the result of a less intense fouling formation and a lower flux decline compared to the membrane having a higher surface zeta potential (i.e. SW30 with -12 mV). According to the contact angle, the membrane is hydrophilic and, therefore, the rejection of the hydrophobic neutral compound is expected to be elevated.

Fig. 2 presents the FTIR spectra obtained for a new membrane, for membranes after filtration of both solutions (5 μ g.L⁻¹ and 1000 μ g.L⁻¹ of EE2) and for pure EE2 at specific wavenumber intervals.



Fig. 2. Comparison between FTIR spectra obtained for membranes after the filtration of each solution, for pure EE2 and for a new membrane. a. Spectra with wavenumber range of 4000-700 cm⁻¹. b. Spectra with wavenumber range of 1800-700 cm⁻¹.

Pure EE2 spectra presented a band at 3300 cm⁻¹ due to the \equiv C–H group vibration. The bands at 3218 and 2922 cm⁻¹ resemble the hydroxyl groups and asymmetric stretching vibration of –CH₂ group, respectively. The vibrational bands that appear at 1598 and 1477 cm⁻¹ are attributed to the aromatic C=C bond stretching vibration (Borthakur et al. 2018).

The spectra of the selective layer of polyamide new membrane show bands that are characteristic of C=O (amide I) stretching, N-H (amide II) in-plane bending and hydrogen-bonded C=O (amide I) stretching, which corresponds to the peaks at 1660, 1540, 1610 cm⁻¹, respectively (Liu et al. 2019). **Fig. 2a** shows an increase in the number of hydroxyl groups in the membrane after filtration of 1000 μ g.L⁻¹ solution, which possibly comes from the adsorbed EE2 compound. The absorption band that appears at 3218 cm⁻¹, for instance, corresponds to a –OH stretching vibration (Borthakur et al. 2018).

It can be observed in **Fig. 2b** that the membrane profiles analyzed after the permeation of 5 μ g.L⁻¹ EE2 solution is comparable to the new membrane, since both their spectra are overlapped. Therefore, the integrity of the selective membrane layer was maintained. On the other hand, the membrane spectrum after 1000 μ g.L⁻¹ EE2 solution filtration is much different when compared to the new membrane spectrum. The transmittance increased and some bands disappeared, mainly the ones at the end, which are those related to aromatic rings.

3.2. Rejection of EE2

Fig. 3 illustrates the rejection efficiencies for $5 \ \mu g.L^{-1}$ and $1000 \ \mu g.L^{-1}$ EE2 solutions by TW30 membrane at 5 and 10 bar. It also presents EE2 concentrations in the feed and in the permeate streams at each test.



Fig. 3. Rejection efficiencies of EE2 solutions by TW30 membrane at 5 and 10 bar pressure and the concentrations of EE2 in feed and permeate streams. **a**. Feed stream of 5 μ g.L⁻¹ EE2 solution, approximately. **b**. Feed stream of 1000 μ g.L⁻¹ EE2 solution, approximately.
For 5 μ g.L⁻¹ EE2 solution in the feed stream, EE2 concentrations in concentrate streams in operations at 5 and 10 bar were 7.6 and 9.4 μ g.L⁻¹, respectively. For 1000 μ g.L⁻¹ solution in feed stream, the results of the concentrate stream were 2288 and 1865 μ g.L⁻¹ in operations at 5 and 10 bar, respectively.

The rejection efficiencies ranged from 90% to 98%, where the best values were obtained for feed streams with lower EE2 concentration (**Fig. 3a**). This result corroborates the one presented by Linares et al. (2011) that shows a rejection percentage of EE2 higher than 99% by BWRO membrane (aromatic polyamide). It is well known that there are many ways to explain the mechanism of rejection. Yangali-Quitanilla et al. (2009) reported that hydrophobic neutral compounds are commonly rejected by size exclusion mechanism. Furthermore, for EE2 solutions at pH 6 and 6.5 used in the experiments, it was not possible to dissociate EE2. Therefore, the electrostatic repulsion between EE2 and membrane surface did not affect EE2 rejection mechanism (Yangali-Quitanilla et al. 2009).

Lee et al. (2008) reported that micropollutants such as hormones could be well removed by size exclusion and adsorption mechanisms using nanofiltration and reverse osmosis. Snyder et al. (2007) studied the rejection of steroid hormones such as estrone (E1) – estriol (E3) and EE2 and obtained 99% removal in the RO permeate.

Yangali-Quitanilla et al. (2009) observed that hydrophobic neutral organics can be adsorbed by membranes because of log K_{ow} , hydrogen bonding or log D. Kimura et al. (2003) said that EDC with high molecular weight were still detected in RO permeate stream, albeit at very low concentrations.

In this study, the mechanism of rejection of EE2 by TW30 membrane was size exclusion for almost all experimental conditions studied, except for the highest concentration of EE2 at 10 bar, which was removed by adsorption mechanism at 32 mg.m⁻ ². In this case, according to mass balance, in the sample with 1000 μ g.L⁻¹ EE2, 1.8 L of feed solution correspond to a mass of, approximately, 1800 µg. In the permeate stream, it was observed that 1.0 L presents 30 µg of EE2 and 0.8 L of concentrate solution presented 1492 µg of EE2. Therefore, 278 µg of EE2 must have been adsorbed by the membrane, which corresponds around 32 mg.m⁻². The literature reports an average 19 mg.m⁻² adsorption for polymeric materials (Schafer et al. 2006). In the samples with 5 µg.L⁻¹ EE2, the rejection decreases at higher pressures. This fact was reported by Semião and Schafer (2011) that studied how hormones adsorption and retention are affected by the operational parameters. The authors used a very low concentration of hormones (100 ng.L⁻¹). They concluded that the adsorption is conducted by the solution initial concentration near the membrane surface. They also observed that, when the operational pressure increases, the flux through the membrane increases as well and, therefore, the hormone mass adsorbed on the membrane surface increases, reducing its retention.

Fig. 4 shows the variation of permeate flux over operational time for filtrations of both EE2 solutions, as well as the permeate flux of ultrapure water before and after operations, on TW30 membrane at 5 and 10 bar.



Fig. 4. Permeate flux over time for EE2 solutions and ultrapure water before and after operation at (a) 5 bar and (b) 10 bar.

As shown in **Fig. 4**, permeate flux of 5 μ g.L⁻¹ EE2 solution is greater than that of 1000 μ g.L⁻¹ EE2 solution at both operating pressures. Moreover, permeate flux of solution with higher EE2 concentration presented a slight decline at the beginning of filtration while the permeate flux of lower concentration solution was more stable throughout filtration period. This phenomenon can be explained by the concentration polarization that occurs in the beginning of the process (**Table 5**).

3.3. Adsorption of EE2 on the membrane

EE2 concentrations (C) following the adsorption test were compared to the initial concentrations (Co) into each bottle. The normalized C/C_0 values for the membrane TW30 are presented in **Table 4**.

11

Adsorption test v	with EE2 in mi	lli-Q water at 2	5°C		
-	Control (µg.L ⁻¹)	Со (µg.L ⁻¹)	С (µg.L ⁻¹)	C/Co	Qad (mg.m ⁻²)
5 μg.L ⁻¹ solutions 1000 μg.L ⁻¹	5.0 ± 0.1	5.0 ± 0.3	2.1 ± 0.2	0.4	0.1

 1000.0 ± 50

Table 4

Qad: amount of EE2 adsorbed per membrane area during the tests

 1000.0 ± 0.1

The results indicate an adsorption of EE2 on the membrane surface of 0.1 mg.m^{-2} for the solution with lower concentration and of 11 mg.m⁻² for the one with higher concentration. Kimura et al. (2003) concluded that the adsorption of hydrophobic compounds on the membrane were significant, especially when compounds were electrostatically neutral. Sorption of micropollutants in membrane material was also studied by Semião and Shafer (2011), showing that adsorption is not limited by micropollutant liquid phase concentration.

 700.0 ± 40

0.7

Comerton et al. (2007) studied the adsorption of 22 micropollutants, including EE2, in milli-Q water by RO membranes. They concluded that adsorption is expected to increase with decreasing compound's solubility in water and increasing hydrophobicity, which is represented by log K_{ow}.

3.4. Assessment of filtration models

Table 5

solutions

Water and permeate fluxes and flux decline due to filtration of solutions with different concentrations of EE2 at 5 and 10 bar ($20^{\circ}C$; pH = 7)

		Flux decline type (%)											
P (bar)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	Ji ^a (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jf ^b (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jwi ^c (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Jwf ^d (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (L.m ⁻² . h ⁻¹ bar ⁻¹)	Total	Fouling	CPe	Membrane resistance (10 ¹² m ⁻¹)	Fouling resistance (10 ¹² m ⁻¹)	R (%)	
5	5	28.0	24.3	28.1	23.7	5.6	13.3	15.6	-2.3	71.2	11.0	98	
	1000	26.1	21.1	29.4	29.8	5.7	28.2	-1.4	29.6	70.2	21.1	90	
10	5	59.2	55.9	58.5	58.5	5.6	4.6	0.1	4.5	71.2	0.4	90	
	1000	57.5	50.5	67.2	65.5	5.7	24.9	2.6	22.3	70.2	7.8	97	

P: pressure; C₀: initial concentration; ^aInitial effluent permeate flux; ^bFinal effluent permeate flux; ^cWater permeate flux before solution permeation; "Water permeate flux after solution permeation; "Concentration polarization; R: rejection

As mentioned previously, Semião and Shafer (2011) report that adsorption is conducted by the initial solution concentration close to the membrane surface, while retention was found to be conducted by the initial polarization modulus. At 5 bar, the feed solution with higher EE2 concentration generated higher concentration polarization close to the membrane surface, resulting in decreasing rejection (Table 5). However, the same did not happen at 10 bar, where fouling was observed along with concentration polarization for the solution with higher concentration. Therefore, in this case, rejection was high and there was no desorption of solute in the permeate side of the membrane (Comerton et al. 2007) (**Table 5**). There was an EE2 adsorption of 32 mg.m⁻² on the membrane surface.

In the cases in which rejection was higher (**Table 5**), the fouling phenomenon took place, since, according to Linares et al. (2011), a fouled membrane tends to present higher rejection of hydrophobic neutral compounds due to the increase in hydrophilicity induced by the fouling layer.

Table 6 summarizes K, J_0 and R^2 values for all filtration conditions in order to apply Hermia's model to the evaluated processes. The higher values of R^2 indicate a better fitting of the observed experimental data to the corresponding model. The best fitting models were the one of standard blocking filtration and the one of cake filtration. As expected, for the feed solution of higher EE2 concentration, cake filtration and cake formation play a major role to describe the fouling phenomenon, suggesting once again that the deposition of EE2 on the membrane surface is the main cause of flux decline over time (**Fig. 4 and Table 5**).

	-	nerma s	model loi	describ	ing rounng	g mechani	ISIII (K,	J ₀ and K	values)					
							Mode	el						
		Com	plete bloc filtration	king	Stand fi	Standard blocking filtration			Intermediate blocking filtration			Cake filtration		
P bar)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	J_0 (L.m ⁻² . h ⁻¹)	K (m)	R ²	
5	UP	33.50	0.002	0.61	35.50	0.0022	0.63	35.50	0.0011	0.62	35.50	0.0050	0.64	
5	5 1000	28.00 26.12	0.0002 0.0002	0.85 0.93	33.50 26.12	0.0003 0.0002	0.90 0.94	33.50 26.12	0.0001 0.0001	0.89 0.93	33.50 26.12	0.0008 0.0005	0.90 0.94	
10	5 1000	59.20 57.51	0.0003 0.0003	0.98 0.93	59.20 57.51	0.0003 0.0003	0.98 0.94	59.20 57.51	0.0002 0.0002	0.98 0.93	59.20 57.51	0.0006 0.0007	0.98 0.94	

Table 6

Hermia's model for describing fouling mechanism (K, J_0 and R^2 values)

UP: ultrapure water

The fouling mechanism is demonstrated by the permeate flux (**Fig. 4**) and the fouling potential of the membrane (**Tables 5 and 6**). The growth of fouling layer is directly proportional to the concentration of organic compounds in the feed (Park et al. 2019a). This can be seen in **Table 6** since, at higher fluxes, cake formation describes better the fouling mechanism. Hermia's model applied to this study successfully reflected these fouling mechanisms. **Table 5** shows that filtrations at 10 bar for both solutions have a lower fouling resistance than the ones at 5 bar due to their higher initial permeate flux (57.5 L.m⁻².h⁻¹) (Park et al. 2019b). Besides, in the filtration at 5 bar with lower concentration feed, there was fouling formation and fouling resistance reduction when compared to the feed with higher concentration, which presented a higher fouling resistance (Park et al. 2019a).

4. Conclusion

This study evaluated the solute-membrane interaction and flux decline when EE2 solutions at concentrations typically found in the environment (at a μ g.L⁻¹ range) are permeated in a bench-scale dead-end system at 5 and 10 bar. Additionally, it assessed the adsorption of EE2 by the membrane surface and the fouling mechanism by Hermia's

model. FTIR spectra showed an increase in hydroxyl groups on the membrane surface after filtration of 1000 μ g.L⁻¹ EE2 solution, which is possibly from EE2 compound. The rejection efficiency for the solutions ranged from 90% to 98%, where the greatest values were obtained for the feed solution with lower EE2 concentration. The mechanism of rejection of EE2 by TW30 membrane was size exclusion for almost all experimental conditions studied except for the higher concentration of EE2 permeated at 10 bar, which according to the mass balance was removed by adsorption mechanism at 32 mg.m⁻². The difference can be explained by the fact that higher pressures increase flux through the membrane and, therefore, it also increases the hormone mass adsorbed. In the adsorption test, EE2 adsorbed on the membrane surface at the degree of 0.1 mg.m⁻² for the lower concentration solution and at 11 mg.m⁻² degree for the higher one. In addition, the concentration polarization influenced EE2 rejection as well, because, in the permeations at 5 bar, the solution with higher concentration generated the highest concentration polarizations, resulting in decreased rejection efficiencies. However, the same was not observed for solutions filtered at 10 bar, where fouling was observed along with concentration polarization for the 1000 µg.L⁻¹ EE2 solution. Therefore, the rejection was high and there was no desorption of EE2 in the permeate side of the membrane. Hermia's model demonstrated that the processes observed in this study fitted better the standard blocking filtration and the cake filtration models for describing the fouling mechanism.

Declarations of interest

None.

Funding information

This research was funded by CAPES, FAPERJ and CNPq

ANEXO 4

Combined reverse osmosis (RO) and UV/ H_2O_2 treatment of aqueous solutions containing Bisphenol A (BPA) and 17 α -ethinylestradiol (EE2): Assessment of estrogenic activity

Carolina G. Moreira^{1*}, Henrique G. Santos¹, Larissa Carreiro de Souza¹, Giselle Gomes², Daniele M. Bila², Fabiana V. Fonseca¹

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, Brazil

²Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São Francisco Xavier, 524—Maracanã, Rio de Janeiro, Brazil

*Corresponding author. Tel +55 21 987567521 E-mail address: <u>carolinagomesmoreira@gmail.com</u> (C. Moreira)

HIGHLIGHTS

- Reverse osmosis (RO) combined with UV/H₂O₂ processes.
- Bisphenol A (BPA) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) at low concentrations (µg.L⁻¹) in aqueous solution were tested.
- UV/H₂O₂ at mild conditions: at UV dose = 48.96 KJ.m⁻² and H₂O₂ concentration = 100 and $1000 \ \mu g.L^{-1}$.
- The reduction of estrogenic activities after treatments combined were assessed using the *in vitro* recombinant yeast-estrogen (YES) assay.

Keywords: Bisphenol-A (BPA); 17 α -ethinylestradiol (EE2); Reverse osmosis (RO); UV/H₂O₂; YES; Aqueous solution

ABSTRACT

Bisphenol-A (BPA) and 17α -ethinylestradiol (EE2) are considered as emerging environmental contaminants and they may interfere in the normal function of the endocrine system of humans and animals. They are highly toxic and widely used in daily life. Moreover, they also have significant relevance in most water treatment research. The objective of this study was to eliminate low concentrations of BPA and EE2 by reverse osmosis (RO) membrane, combined with UV/H2O2 that was operated under mild conditions (UV dose 48.96 kJ.m⁻²; in two conditions: 100 and 1000 µg.L⁻¹ H₂O₂) and assessment of the reduction estrogenic activity after treatments using the in vitro recombinant yeast-estrogen (YES) assay. The removal efficiencies of target micropollutants increased with the increase of H₂O₂ dosage. Therefore, ranged from 85% to 96% for EE2 and 63% to 91% for BPA in RO permeate and ranged from 52% to 87% for EE2 and 32% to 82% for BPA in concentrate as the H₂O₂ dosage ranging from 100 to 1000 μ g.L⁻¹. These results indicated that the RO process combined with UV/H₂O₂ is a promising technology to decreasion emissions of BPA and EE2 (at $\mu g.L^{-1}$) at mild conditions. The estrogenic activity reduction was high, ranged from 92% to 98% and 50% to 93% for UV/H₂O₂ treated permeate and UV/H₂O₂ treated concentrate samples, respectively.

1. Introduction

Endocrine-disrupting compound (EDCs) are considered as emerging environmental contaminants and they may interfere in the normal function of the endocrine system of humans and wildlife by, mimicking the effect of endogenous hormones, antagonizing the effect of endogenous hormones, disrupting the synthesis and metabolism of endogenous hormones and disturbing the synthesis of the specific hormone receptors (Silva et al., 2012; Yüksel et al., 2013; Joseph et al., 2013). Among the most used EDCs, bisphenol-A (BPA) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) are highly toxic and widely used in daily life. Additionally, they also have significant relevance in most water treatment research (He et al., 2019).

BPA is a plasticizer used as intermediate in the production of polycarbonate plastics and epoxy resins, as stabilizer or antioxidant in the polyvinyl chloride (PVC) fabrication and flame retardants (Staples et al., 1998). Several studies show that BPA may affect animal and human health, causing disturbances in the function of sex hormones, insulin, leptin, adiponectin or thyroxin (Michalowicz, 2014; Cédat et al., 2016). In addition, EE2 is a synthetic steroid, used as contraceptive and it is present in the excreta of humans and animals, may represent serious risks, even at such low concentrations as ng.L⁻¹. Risks, particularly to the aquatic population, may include synthesis and secretion of vitellogenin (a female-specific protein) in male fish, development of intersex characteristics and/or failure in the development of normal secondary characteristics, which will induce changes in reproduction (Silva et al., 2012; Cédat et al., 2016). Although detected environmental levels were generally low in waters (from ng.L⁻¹ to μ g.L⁻¹), BPA and EE2 are quite recalcitrant to degradation and can accumulate in the environmental (Lui et al., 2014; He et al., 2019).

Each year, tons of BPA and EE2 are produced worldwide and due to its incomplete degradation on wastewater treatment plant (WWTP), these micropollutants are present in surface water with concentrations of 56 and 0.35 μ g.L⁻¹, respectively (He et al., 2019).

The removal of BPA and EE2 is usually inefficient by conventional water treatment (Chen et al. 2018), therefore it's necessary to apply advanced treatments, which can be used alone or combined, such as nanofiltration, reverse osmosis, advanced oxidative processes, ozone, activated carbon, membrane bioreactor (MBR), and others (Nikfar et al., 2016; Hai et al., 2016; Zanette et al. 2018).

Advanced oxidative processes (AOPs) have high removal potential for EDCs from water and wastewater (Sharma et al., 2015). The activation of H_2O_2 occurs in the presence of UV-C radiation with the generation of highly reactive, non-selective hydroxyl radicals (HO') (Mark et al., 1990; Olmez-Hanci et al., 2015). This treatment has received great attention as alternative to conventional methods for removing organic constituents in contaminated waters (James et al., 2014; Ren et al., 2019). Some analytical studies show that the UV/H₂O₂ treatment degrades low concentrations contaminants following a first-order reaction for EDCs (r = kC) (Chen et al., 2007).

The possibility of combining AOPs with membrane processes has attracted attention, as the concentration of contaminants in retentate by the membrane would be much higher than raw effluents (Miralles-Cuevas et al., 2014). And also, with the main objective of reduction of energy costs (James et al., 2014).

Membrane separation processes (MSP), such as nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) produce water for reuse (Racar et al., 2017) and a concentrate (Miralles-Cuevas et al., 2014). Moreover are operated at relatively high pressure compared to MF and UF membranes (Munirasu et al., 2016). One significant disadvantage of using RO for reclamation purposes is the need to dispose of the RO retentates. These retentates contain a high concentration of micropollutants (Justo et al. 2013). The concentrates may be discharged into the ocean or surface water, therefore they must be treated to minimize their environmental impacts (Miralles-Cuevas et al., 2013). Advanced treatments are increasingly being used for water and sewage treatment plants, aiming reuse with a high level of purity and is influenced by the physical-chemical properties of the compounds, the membrane properties and the feedwater characteristics (Comerton et al., 2007; Miralles-Cuevas et al., 2014). AOPs, such as UV/H₂O₂, ozonation, Fenton process, and electrochemical oxidation, have been applied to treat RO concentrate (Perez-Gonzalez et al., 2012). James et al. (2014) studied the degradation of low concentrations (μ g.L⁻¹) of EE2 by RO membranes combined with UV/H₂O₂. The results showed that EE2 was readily degraded (>99%). Chen et al. (2007) studied UV in combination with 10 mg.L⁻¹ of H₂O₂ as an oxidation process was capable of decreasing *in vitro* estrogenic activity of an EDCs mixture (estradiol, EE2, BPA and nonylphenol). The results showed that the removal rates were lower than those observed for single compounds. Studies have shown that BPA has a synergistic effect with EE2 (Bhandari et al., 2015).

The purpose of this study was to use RO membranes combined with UV/H₂O₂ for treating water containing a mixture of BPA and EE2. UV/H₂O₂ was used to decrease BPA and EE2 concentration in permeate and concentrate stream. Ultrapure waters spiked with low concentrations at 10 μ g.L⁻¹ of BPA and EE2 mixture were used, because this concentration is close to the real concentration of micropollutants found in water matrices, that were treated by RO membranes combined with UV/H₂O₂ that was operated under mild conditions (UV dose 48.96 kJ.m⁻²; in two conditions: 100 and 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂). *In vitro* YES assay was used to assess the reduction of estrogenic activity for BPA and EE2 solutions following the treatments combined.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

BPA, purity > 99%, EE2, purity > 98%, were purchased from Sigma-Aldrich. **Table 1** shows the physicochemical properties of BPA and EE2. Both compounds were dissolved separately in acetonitrile to produce 1 mg.L⁻¹ stock solutions. 17β-estradiol (E2) solution, purity 98%, was prepared at 100 mg.L⁻¹ in ethanol and stored at 4 °C and all medium constituents were purchased from Sigma-Aldrich; Chlorophenolred-βDgalactopyranoside (CPRG) and HCl P.A. grade were purchased from Merck; Acetonitrile, ethanol, acetone, methanol and ethyl acetate with HPLC grade were purchased from Tedia Brazil; Hydrogen peroxide, H₂O₂ was purchased from Sumatex Brazil and ultrapure water provided by Milli-Q apparatus, Millipore®. H₂O₂ stock solution of 50 mg.L⁻¹ was obtained by dilution in ultrapure water. Working solutions of the desired concentration were obtained by successive dilutions of the stock solution.

Table 1

Chemical structure, characteristics of bisphenol A and 17a-Ethinyl estradiol

Name	Molar	Log	pKa	Structure
(abbreviation)	weight	Kow		
	(g/mol)			



2.2. Experimental procedures

2.2.1. Reverse osmosis and characterization

A membrane separation process (MSP) using reverse osmosis membranes (TW30-4040, polyamide, DowFilmetec) in bench-scale was employed on this work to remove BPA. Pure water permeability (PWP) values associated with each membrane were determined using a stainless steel dead-end separation system (**Table 2**).

Membrane Zeta Potential provides a quantification of the membrane surface's electrical charge and was measured using a Zeta Plus analyzer (Anton Paar) and the software At. The membrane contact angle is an index of the surface's hydrophilicity or hydrophobicity. The static contact angle of dry membrane samples was measured in triplicate with ultrapure water, using a goniometer Data Physics, OCA-15 analyzer model and using the software SCA20 (**Table 2**).

Table 2

Material	Flux* (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Pure water permeability (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar)	Rejection (%)	Zeta potential** (mV)	Contact angle (°)
Polyamide TFC	121 ± 7.2	6.5 ±1.2	92.3 ± 0.6	-34	56.1

Characteristics of the TW30⁺ membrane

⁺ Dow FilmTech membranes

*Measured at 20 bar

**Measured at pH = 7 at 0.01 M with KCl

Based on the concentration range in which BPA and EE2 are commonly found in the environment, concentrations were selected for the solutions used as samples in this treatment at neutral pH (**Table 1**). A recuperation ratio of 60% was kept for all procedures at 15 bar of pressure. At the end of the treatment, two bottles containing 500 mL of permeate each were collected. One bottle to perform HPLC analysis and YES assay and the other bottle to UV/H_2O_2 treatment. The concentrate was also collected and analyzed the same way. Equation (1) shows how recuperation ratio was calculated, where Rec (%),

Qp and Q are recuperation ratio, permeate flow and input flow, respectively (Judd and Jefferson, 2003).

$$\operatorname{Rec} = \frac{\operatorname{Qp}}{\operatorname{Q}} * 100 \tag{1}$$

The membrane's selective property is normally quantified as the efficiency of rejection (%), demonstrated in Equation (2), where Cf is the concentration of solute in the feed and Cp, the concentration of solute in the permeate (Judd and Jefferson, 2003).

Efficiency of rejection =
$$1 - \frac{Cp}{Cf} * 100$$
 (2)

2.2.2. UV/H_2O_2 oxidation

In order to obtain the complete degradation of the compounds and reduction of estrogenic activity present in both the permeate and the membrane concentrate, the treatments with UV/H₂O₂ were conducted in two tests, differing in one parameter that was H₂O₂ concentration. The operational conditions of the H₂O₂ concentration were 100 and 1000 μ g.L⁻¹. The experiments were conducted at bench scale and UV radiation was produced by a low-pressure lamp (20 W) with 6.8 W.m⁻² of intensity (measured by Delta ohm HD 2012.2 radiometer), at 254 nm. The UV dose (kJ.m⁻²) was determined by the product of the average acting intensity and exposure time (EPA 2003). 500 mL of the permeate and concentrate samples were treated with 100 μ g.L⁻¹ H₂O₂ in one combination and in the other combination with 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂ at a UV dose of 48.96 kJ.m⁻² (2 h) for both tests. The solutions were then exposed to UV at 23° C. Temperature remained constant throughout the duration of the exposure. At the end of the treatment, the samples were analyzed by HPLC and YES assay.

2.3. Analytical methods

The quantitative determination of BPA and EE2 were performed by HPLC/FLU from Waters Corporation®. The chromatographic separation was conducted using a Waters Novapak PAH C18 column (4.6×250 mm, 5-µm particle size) at 40°C. The method consisted of isocratic elution, varying the percentage of acetonitrile (ACN) and ultrapure water at a flow rate of 1 mL.min⁻¹ for 15 min, starting with 40 % ACN, changing to 50 % at 6 min, 30 % at 9 min, and increasing to 40% at 13 min and 60% of the ultrapure water finalized at 15 min. The injection volume was set to 20 µL and the signal was received by a fluorescence detector with emission at 306 nm and excitation at 280 nm. The chromatograms obtained were processed by a Breeze 2 data handling system. The recoveries varied between 87 and 110% (INMETRO, 2018), the linearity stayed above 0.99 and the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were 9.2 and 200 ng.L⁻¹, respectively. After the treatments, the samples were acidified to pH 2 and stored at 4°C until extraction.

For the extraction, 500 mL of each sample went through a solid-phase extraction (SPE) cartridge from Phenomenex[®] (Strata-X, 500 mg/6 mL). The cartridge was activated by 5 mL of ethyl acetate, 5 mL of methanol and 5 mL of ultrapure water and, then, washed with 10 mL of ultrapure water at pH 2. The elution was provided by 6 mL of ethyl acetate (Rodrigues, 2012). Then, the sample was dried and resuspended in 1 mL of ACN for HPLC injection and in 2 mL of ethanol for estrogenic activity analysis. The concentrations of the target BPA, as well as LOD and LOQ for all steps of analytical methods, were determined by Equation (4):

$$[BPA] = \frac{R \times Vres}{Vext}$$
(4)

Where R is the equipment response (concentration of resuspended sample), V_{res} is the resuspended volume and V_{ext} is the extraction volume.

2.4. Assessment of the estrogenic activity

The estrogenic activity of BPA and EE2 samples in pure water before and after UV/H₂O₂ and RO membrane treatments were determined by a yeast estrogenicity assay (YES). The methodology of YES assay used in this study (including details of the medium components) has been previously described by Routledge & Sumpter (1996), with certain modifications. Briefly, estrogenic chemicals interact with human estrogen receptor α (ER α) gene, inserted in yeast strain *Saccharomyces cerevisiae*. The yeast contains the human estrogen receptor gene linked to a receptor gene coding for β -galactosidase (β -gal). In the presence of estrogenic substances, the β -galactosidase enzyme is produced and secreted into the assay medium, where it breaks down the chromogenic substrate CPRG in response to the binding of the estrogen compound (Routledge & Sumpter 1996)

The dose-response curve of 17β -estradiol (E2) represents the positive control, being a compound of high estrogenic activity, and ethanol, the negative control. The sample's plates were kept for 72 h at 30°C in an incubator (New Ethics 410). At the end of the incubation period, the absorbance was read at 575 nm (for color) and 620 nm (for turbidity) by means of a plate reader (SPECTRAMAX M3, Molecular Devices). The LOQ was 0.12 ± 0.01 ng.L⁻¹.

Dose-response curves for the standard were obtained graphically by E2 concentration vs. estrogenic response on the corrected absorbance at 575 nm. The resulting sigmoidal curves were fitted to the symmetrical logistic function (Origin 6.0, Microsoft, USA). The sample's estrogenic activity was calculated as equivalents of E2 (EEQ) by interpolation from the standard curve E2 (ng.L⁻¹). These values were divided by SPE (solid-phase extraction) concentration factor, resulting in the final concentration of the water sample as EEQ (ng.L⁻¹).

3. Results and discussion

3.1. Removal of BPA and EE2 by RO membrane combined with UV/H₂O₂

The removal efficiency of the BPA and EE2 through RO were investigated at 15 bar operating pressure and 60% of recuperation. After the RO, the permeate and concentrate were treated by UV/H₂O₂, with UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 100 and 1000 μ g.L⁻¹ of H₂O₂.

Concentrations of the target micropollutants in RO permeate and concentrate were detected in the range 1.0-3.9 and 5.0-9.5, respectively (see **Table 3**).

	DITT and LL2 C	oncentration	is detected in P	to permeate, concer	infute une the tr	eutea
	samples.					
Combination	Micropollutants		(Concentration in diffe	erent samples (µg	g.L ⁻¹)
		Feed	RO permeate	UV/H ₂ O ₂ treated permeate	Concentrate	UV/H ₂ O ₂ treated concentrate
1	BPA	6.9 ± 1.5	3.9 ± 0.2	1.8 ± 1.6	9.5 ± 2.9	5.8 ± 2.8
1	EE2	3.7 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.3 ± 0.3	5.9 ± 0.4	1.9 ± 1.6
2	BPA	7.6 ± 1.1	3.2 ± 0.7	0.763 ± 0.004	7.9 ± 1.6	1.3 ± 0.5
Z	EE2	4.3 ± 0.9	2.0 ± 0.6	0.1 ± 0.1	5.0 ± 0.2	0.9 ± 0.5

 Table 3

 BPA and EE2 concentrations detected in RO permeate, concentrate and the treated

Combination 1: 15 bar pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 100 µg.L⁻¹ H₂O₂; Combination 2: 15 bar

pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 1000 µg.L⁻¹ H₂O₂

After samples filtration, BPA and EE2 were detected with concentrations above the LOQ in the permeate, therefore the treatment with UV/H_2O_2 was necessary for the degradation of the remaining micropollutants, both permeate and concentrate. Finally, after AOP treatment the samples presented concentrations range from 0.2-1.8 and 0.9-5.8 in UV/H_2O_2 treated permeate and UV/H_2O_2 treated concentrate, respectively (see **Table** 3). The rejections by the RO membrane stayed around 53%, both for BPA and EE2. It is well known that there are many ways to explain the mechanism of rejection. Kimura et al., (2003) said that the rejection mechanism of neutral hydrophobic compounds is by size exclusion and the EDCs with high molecular weight were detected in RO permeate, although at very low concentrations. After AOP treatment the reductions in the permeate were around 3 times more with high H_2O_2 concentration for BPA and 2 times more for EE2. In concentrate were obtained 2.5 and 2 times more for BPA and EE2, respectively. As AOPs degrade low-concentration contaminants following a first-order reaction rate (r = kC) proportional to pollutant concentration, it might be more efficient to treat higher C (Miralles-Cuevas et al., 2013). Also, besides the initial concentration of BPA and EE2 (permeate and concentrate), the increase of hydrogen peroxide concentration increased the micropollutants removal percentage, which matches what was observed by Zhang et al., (2014), who observed that BPA and EE2 degradation occurred due to the increase of hydroxyl radicals concentration in solutions with high H_2O_2 dosage (Chen et al., 2007). The most studies used H_2O_2 concentration ranging from 5 mg.L⁻¹ to 100 mg.L⁻¹ and can generally remove more than 80% of estrogens (Cédat et al., 2016)

Fig. 1 shows the rejection/removal of BPA and EE2 by the treatments combined in two combinations, differing in one parameter that was H_2O_2 concentration. The removal efficiencies of target micropollutants increased with the increase of H_2O_2 dosage. The removal efficiencies ranged from 85% to 98% for EE2 and 63% to 91% for BPA in RO permeate and ranged from 52% to 87% for EE2 and 32% to 82% for BPA in concentrate as the H_2O_2 dosage ranging from 100 to 1000 µg.L⁻¹. Zhang et al., (2014) observed that the rate constants increased with the increase of H_2O_2 dosage and the removal efficiencies increased (50% to 94% for EE2 and 35% to 94% for BPA) when they used high H_2O_2 dosage (0.34 to 17 g.L⁻¹). Similar phenomena occurred with pharmaceuticals products (Cédat et al., 2016)



Fig. 1. Rejection/Removal of BPA and EE2 in the RO permeate and concentrate treated with UV/H₂O₂ in two tests. Condition 1: 15 bar pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 100 μ g.L⁻¹ H₂O₂; Condition 2: 15 bar pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂

As shown in **Fig. 1**, significantly greater removal of each contaminant is achieved with the addition of approximately 1000 μ g.L⁻¹ hydrogen peroxide as compared with the addition of 100 μ g.L⁻¹. The differences seen in destruction with the addition of hydrogen peroxide is due to the fact that the dominant mechanism of EDC destruction when H₂O₂ is added becomes hydroxyl radical-mediated advanced oxidation under UV light. The AOP process involves the formation of the highly reactive OH radical species which appears to quickly react with the EDC (James et al., 2014). High BPA and EE2 removals (>82%) were observed for all of the aqueous solutions treated in combination 2.

Figure A1 in the Appendix (available online) shows the sample's flow decline over time was observed in comparison with the ultrapure water flow. As shown in Figure A1, the flux decays with samples' permeation in comparison with ultrapure water flux.

3.2. Assessment estrogenic activity of the treatment processes using the recombinant yeast-estrogen (YES)

The feed showed higher estrogenic activity by *in vitro* YES assay than samples after treatments combined, RO + UV/H₂O₂ (Condition 1: 15 bar pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 100 μ g.L⁻¹ H₂O₂; Condition 2: 15 bar pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂) which was expected (**Fig. 2**). **Fig. 2.** shows dose-response cuves (Absorbance corrected x concentration) for estrogenic activity of the samples studied.



Fig. 2. Dose-response curve of feed, negative control, condition 1 and 2 obtained by *in vitro* assay YES.

Fig. 2 shows the dose-response curve plotted from concentration of the samples vs. estrogenic response on the corrected absorbance at 575 nm from YES assay for samples containing estrogenic compounds, including BPA and EE2. All samples induced cell proliferation in a concentration-dependent manner in the YES assay.

As shown by **Fig. 2**, the distance of the dose-response curve from axis with increase H_2O_2 concentration. The YES assay is a very sensitive tool for the evaluation of the estrogenic activity at very low concentrations compared with other available methods. In the feed have much higher estrogenic activities than samples after treatments combined in the two conditions. **Fig. 3** shows the comparison about YES assay results of UV/H₂O₂ treated permeate and UV/H₂O₂ treated concentrate samples at two conditions studied.



Fig. 3. Estrogenic activity reduction after treatment combined at two conditions studied (Condition 1: 15 bar pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 100 μ g.L⁻¹ H₂O₂; Condition 2: 15 bar pressure, UV dose of 48.96 kJ.m⁻² in 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂).

Estrogenic activity was detected after treatments combined (RO + UV/H₂O₂) in the water employed for solutions (**Fig. 2**) The estrogenic activity decrease with increase H₂O₂ concentration at all samples. Therefore, the estrogenic activity reduction increase with increase the H₂O₂ concentration (**Fig. 3**). UV/H₂O₂ treated permeate and UV/H₂O₂ treated concentrate samples presented estrogenic activity reduction range from 92% to 98% and 50% to 93%, respectively. A similar pattern in estrogenic activity decreasing parallel to BPA and EE2 removal was evidenced in previous related work (Chen et al., 2007; Lee et al., 2008; Olmez-Hanci et al., 2015).

The major source that contributed to the overall estrogenic activity in all the samples are the hormones. On the other hand, the BPA contributed about 1 %, and was detected at high concentrations (i.e., $\mu g.L^{-1}$) (Lee et al.. 2008). In this study, the condition 2 shown a better estrogenic activity reduction than condition 1. Therefore, in the condition 2 the measured EEQ values for the UV/H₂O₂ treated permeate and UV/H₂O₂ treated concentrate had estrogenic activities of 422 and 2470 ng-EEQ/L, respectively. Chen et al., (2007) said that the removal rates *in vitro* estrogenic activity of the EDC mixtures were lower than those observed for single compound, likely due to lower steady-state concentrations of hydroxyl radicals.

In addition, the concentration values for the BPA and EE2 (see **Table 3**) of UV/H₂O₂ treated permeate samples (0.8 μ g.L⁻¹ for BPA and 0.2 μ g.L⁻¹ for EE2 μ g.L⁻¹) and UV/H₂O₂ treated concentrate (1.3 μ g.L⁻¹ for BPA and 0.9 μ g.L⁻¹ for EE2 μ g.L⁻¹) may

affect some organisms (Watts et al., 2001; Manshack et al., 2016). Hatef et al., (2012) observed that the total number, volume, and motility of sperm had decreased in male goldfish (*Carassius auratus*) exposed to concentrations of BPA between 0.2 and 20 μ g.L⁻¹ for 90 days, whereas the sperm density and velocity were only reduced at 20 μ g.L⁻¹ of BPA. The results support the hypothesis that BPA may exert both anti-androgenic and estrogenic effects, depending on the concentration, which may cause a negative impact on sperm quality. Andersen et al., (2003) observed that the exposure to xenoestrogens can affect sex ratio and vitellogenin induction, zebrafish (*Danio rerio*) were exposed to 17α-ethinylestradiol (actual concentration 15.4±1.4 ng.L⁻¹ EE2) during early development. Warner and Jenkins (2007) hypothesed that xenobiotics with estrogenic activity adversely impact vertebral bone formation. Fathead minnows (*Pimephales promelas*) were exposed to 0.1 to 100 μ g.L⁻¹ EE2 and 0.1 to 1,000 μ g.L⁻¹ BPA from egg stage (24 h postfertilization) to 25 to 26 d posthatch. The actors concluded that the skeletal developmental was affected significantly in EE2-exposed fish. However, BPA did not significantly impair skeletal development or induce vertebral malformations.

Studies have shown that BPA has a synergistic effect with other estrogenic substances, such as EE2. Bhandari et al., (2015) observed a significant reduction in offspring fertilization rate in two later generations of medaka fish (*Oryzias latipes*) when 100 μ g.L⁻¹ of BPA was analyzed along with 0.05 μ g.L⁻¹ of 17 α -ethinylestradiol, as well as a reduction of embryo survival in offspring three generations later.

The presence of OH radicals were the dominant factor resulting in the degradation of EDCs during the UV/H_2O_2 . Therefore, more hydroxyl radicals are required to mainly degrade remaining EE2.

4. Conclusions

This study investigated the degradation and removal of mixture BPA and EE2 from water by RO processes combined with UV/H₂O₂ under mild conditions (UV dose 48.96 kJ.m⁻²; in two conditions: 100 and 1000 μ g.L⁻¹ H₂O₂) in bench-scale. Additionally, it evaluated the estrogenic activity reduction (by the treatment processes using *in vitro* yeast estrogen (YES) assay) BPA and EE2 solutions following the treatments combined.

In the RO combined with UV/H₂O₂ process, the rejection/removal of BPA and EE2 increased with the increase of H₂O₂ dosage. The removal efficiencies ranged from 85% to 96% for EE2 and 63% to 91% for BPA in RO permeate and ranged from 52% to 87% for EE2 and 32% to 82% for BPA in concentrate as the H₂O₂ dosage ranging from 100 to 1000 μ g.L⁻¹. The increase of the H₂O₂ concentration increased the estrogenic activity reduction range from 92% to 98% and 50% to 93% for UV/H₂O₂ treated permeate and UV/H₂O₂ treated concentrate samples, respectively.

The concentration values for the BPA and EE2 of UV/H₂O₂ treated permeate samples (0.8 μ g.L⁻¹ for BPA and 0.2 μ g.L⁻¹ for EE2 μ g.L⁻¹) and UV/H₂O₂ treated concentrate (1.3 μ g.L⁻¹ for BPA and 0.9 μ g.L⁻¹ for EE2 μ g.L⁻¹) may affect some organisms. Moreover, the presence of OH radicals were the dominant factor resulting in the degradation of EDCs during the UV/H₂O₂. Therefore, more hydroxyl radicals are required to mainly degrade remaining EE2.

Declarations of interest

None.

Acknowledgments This research was financed by the CAPES, FAPERJ and CNPq

ANEXO 5

O preparo da cepa (Saccharomyces cerevisiae) foi realizado segundo o protocolo apresentado por Routledge e Sumpter (1996) com algumas modificações realizadas por Silva (2015):

- Congelamento:
 - Realizado no final de cada ensaio com a levedura que restava, para garantir que a levedura fosse congelada fresca;
 - A levedura foi colocada em tubo criogênico estéril com volume de 2 mL e adicionado glicerol previamente esterilizado a 121°C por 15 minutos, na proporção de 40%;
 - Os tubos foram armazenados em freezer a -20°C, onde podem ser mantidos por até 1 ano e também a -80°C, podendo ser guardados por mais tempo, no prazo de até 5 anos.
 - Descongelamento, pré-inóculo e inoculo:
 - Descongelamento da cepa em 48 horas antes do ensaioe foi realizado o préinoculo;
 - Todas as células contidas no tubo criogênico foram ressuspendida em 10 mL do meio de cultivo.
 - Os frascos de cultivo foram incubados por 24 horas sob agitação, a 28°C e 150 rpm em incubadora de bancada com agitação orbital (Marca Quimis, modelo Q816M20).
- Inóculo:
 - Realizado após 24 horas, adicionando-se 100µL da cultura inicial a um frasco contendo 10 mL de meio de cultivo.
 - Os frascos de cultivo foram incubados a 28°C e 150 rpm em incubadora de bancada com agitação orbital (Marca Quimis modelo Q816M20) por 24 horas e assim a cepa estava pronta para ser utilizada no ensaio.

Preparo das soluções para o meio de cultivo (SILVA,2015):

Meio mínimo: preparado adicionando-se os seguintes reagentes a 1L de água ultrapura:

- 13,61 g de KH₂PO₄
- 1,98 g de (NH₄)₂SO₄
- 4,2 g de KOH

- 0,2 g de MgSO₄
- 1mL de solução de Fe₂(SO₄)₃ (40mg/50mL de água ultrapura)
- 50 mg de L-leucina
- 50 mg de L-histidina
- 50 mg de adenina
- 20 mg de L-arginina
- 20 mg de L-metionina
- 30 mg de L-tirosina
- 30mg de L-isoleucina
- 30 mg de L-lisina-HCl
- 25 mg de L-fenilalanina
- 100 mg de ácido glutâmico
- 150 mg de L-valina
- 375 mg de L-serina.

Solução de glicose: preparada a 20% m/v (20 g/100 mL), dissolvendo a glicose em água ultrapura.

Solução de ácido L-aspártico: preparada na concentração de 4 mgmL⁻¹, com água ultrapura.

Solução de L-treonina: preparada na concentração de 24 mgmL⁻¹ (600 mg/25 mL) com água ultrapura

Solução de sulfato de cobre (II): preparada na concentração de 20 mM (0,5g/100mL), com água ultrapura

Solução de vitamina: preparada adicionando-se os seguintes reagentes a 180 mL de água ultrapura:

- 8 mg de tiamina;
- 8 mg de piridoxina;
- 8 mg de pantetonato de cálcio;
- 40 mg de inositol e
- 20 mL de solução de biotina (2 mg/100 mL de água ultrapura).

Solução de CPRG (Clorofenol vermelho-β-D-galactopiranosida): feita na concentração de 10 mgmL⁻¹, utilizando água ultra pura. Foi armazenada em frascos de vidro âmbar estéreis.

O meio mínimo, as soluções de glicose, ácido L-aspártico e L-treonina foram esterilizadas em frascos de vidro em autoclave a 121°C por 15 min. As soluções de sulfato de cobre (II) e de vitamina foram esterilizadas utilizando-se um kit de filtração estéril, com membrana de 0,2 μ m.

As soluções de L-treonina, vitamina e de CPRG foram armazenadas à temperatura de 4°C. Todas as demais foram armazenadas em temperatura ambiente.



Name: EE2; Time: 8.445; Fit Type: Linear (1st Order); R: 0.999488; R*: 0.998977; Equation: Y = 3.92e+004 X - 9.60e+004; Date Calibrated: 2/18/2016 11:49:41 AM BRST

	Peak: EE2												
	Sample Name	Peak Name	Level	Amount	Response	Calc. Amount	% Deviation	Manual Point					
1	curvamixestrog 3 2_2	EE2	3	9.975	2.995e+005	10.084401	1.097	No					
2	curvamixestrog 3 2_2	EE2	3	9.975	2.818e+005	9.634617	-3.412	No					
3	curvamixestrog 4 2_2	EE2	4	13.300	3.633e+005	11.712940	-11.933	No					
4	curvamixestrog 4 2_2	EE2	4	13.300	4.367e+005	13.584551	2.139	No					
5	curvamixestrog 4 2_2	EE2	4	13.300	4.501e+005	13.925750	4.705	No					
6	curvamixestrog 8 2_2	EE2	5	26.600	9.609e+005	26.954058	1.331	No					
7	curvamixestrog 8 2_2	EE2	5	26.600	9.397e+005	26.412872	-0.703	No					
8	curvamixestrog 8 2_2	EE2	5	26.600	9.730e+005	27.261510	2.487	No					
9	curvamisestrog 16 2_2	EE2	6	53.200	2.029e+006	54.199889	1.879	No					
10	curvamisestrog 16 2_2	EE2	6	53.200	2.002e+006	53.493707	0.552	No					
11	curvamisestrog 16 2_2	EE2	6	53.200	1.987e+006	53.109796	-0.170	No					
12	curvamixestrog 20 2_2	EE2	7	66.500	2.470e+006	65.432034	-1.606	No					
13	curvamixestrog 20 2_2	EE2	7	66.500	2.509e+006	66.443876	-0.084	No					

Figura An5-1: Curva analítica de 50 µgL⁻¹ do EE2 como as concentrações de cada triplicata utilizadas para o cálculo do LD





	Peak: EE2											
	Sample Name	Peak Name	Level	Amount	Response	Calc. Amount	% Deviation	Manual Point				
1	curvamixestrog 2uL	EE2	2	66.500	2.315e+006	66.971475	0.709	No				
2	curvamixestrog 3uL	EE2	3	99.750	3.765e+006	99.938959	0.189	No				
3	curvamixestrog 3uL	EE2	3	99.750	3.787e+006	100.428824	0.681	No				
4	curvamixestrog 3uL	EE2	3	99.750	3.775e+006	100.165682	0.417	No				
5	curvamixestrog 4uL	EE2	4	133.000	5.217e+006	132.941084	-0.044	No				
6	curvamixestrog 4uL	EE2	4	133.000	5.177e+006	132.044568	-0.718	No				
7	curvamixestrog 4uL	EE2	4	133.000	5.220e+006	133.026244	0.020	No				
8	curvamixestrog 8uL	EE2	5	266.000	1.104e+007	265.395161	-0.227	No				
9	curvamixestrog 8uL	EE2	5	266.000	1.098e+007	264.099149	-0.715	No				
10	curvamixestrog 8uL	EE2	5	266.000	1.101e+007	264.749732	-0.470	No				
11	curvamixestrog 16uL	EE2	6	532.000	2.293e+007	535.699322	0.695	No				
12	curvamixestrog 16uL	EE2	6	532.000	2.291e+007	535.240177	0.609	No				
13	curvamixestrog 16uL	EE2	6	532.000	2.280e+007	532.704424	0.132	No				

l	14	curvamixestrog 20uL	EE2	7	665.000	2.873e+007	667.667536	0.401	No
I	15	curvamixestrog 20uL	EE2	7	665.000	2.852e+007	662.758402	-0.337	No
I	16	curvamixestrog 20uL	EE2	7	665.000	2.839e+007	659.919259	-0.764	No

Figura An5-2: Curva analítica de 500 µgL⁻¹ do EE2 como as concentrações de cada triplicata utilizadas para o cálculo do LD





	Peak: Bisfenol A												
Γ	Sample Name	Peak Name	Level	Amount	Response	Calc. Amount	% Deviation	Manual Point					
1	cuiva BPA 2.5uL	Bisfenol A	1	125.000	1.646e+006	114.382522	-8.494	No					
2	cuva BPA 2.5uL	Bisfenol A	1	125.000	1.633e+006	113.764636	-8.988	No					
3	cuiva BPA 2.5uL	Bisfenol A	1	125.000	1.609e+006	112.690262	-9.848	No					
4	cuva BPA 5uL	Bisfenol A	2	250.000	4.801e+006	259.582513	3.833	No					
5	cuva BPA 5uL	Bisfenol A	2	250.000	4.820e+006	260.426724	4.171	No					
6	cuva BPA 5uL	Bisfenol A	2	250.000	4.811e+006	259.999190	4.000	No					
7	cuva BPA 10uL	Bisfenol A	3	500.000	1.016e+007	505.997279	1.199	No					
8	cuva BPA 10uL	Bisfenol A	3	500.000	1.013e+007	504.708050	0.942	No					
9	cuva BPA 10uL	Bisfenol A	3	500.000	1.011e+007	503.656573	0.731	No					
10	cuva BPA 15uL	Bisfenol A	4	750.000	1.546e+007	750.247956	0.033	No					
11	cuva BPA 15uL	Bisfenol A	4	750.000	1.545e+007	749.749570	-0.033	No					
12	cuva BPA 15uL	Bisfenol A	4	750.000	1.548e+007	750.822416	0.110	No					
13	cuiva BPA 20uL	Bisfenol A	5	1000.000	2.084e+007	997.675993	-0.232	No					

14	cuva BPA 20uL	Bisfenol A	5	1000.000	2.082e+007	996.788417	-0.321	No
15	curva BPA 20uL	Bisfenol A	5	1000.000	2.077e+007	994.507897	-0.549	No

Figura An5-3: Curva analítica de 1 mg.L⁻¹ do BPA como as concentrações de cada triplicata utilizadas para o cálculo do LD