

I-330 - REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Carolina Gomes Moreira⁽¹⁾

Engenheira de Alimentos pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (FEN/UERJ). Doutoranda em Processos Químicos e Bioquímicos na Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro EQ/UFRJ.

Mariana Hoyer Moreira⁽²⁾

Química industrial pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Patricia de Souza Furtado⁽³⁾

Graduada em licenciatura em química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Daniele Maia Bila⁽⁴⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Mestre, Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Prof. Adjunto no Depto. de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da FEN/UERJ

Fabiana Valéria da Fonseca⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Mestre, Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professor da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Endereço⁽¹⁾: Rua Isidro Borges, 583 – Seropédica – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 23895-330 - Brasil - Tel: (21) 3787-7700 - e-mail: carolinagomesmoreira@gmail.com

RESUMO

Substâncias são criadas para facilitar as práticas industriais, domésticas e pessoais e com isso as técnicas de remoção destas substâncias do meio ambiente também tem o seu avanço, dentre elas o bisfenol-A tem sido detectado em diferentes matrizes aquosas como águas superficiais, esgotos sanitários e efluentes industriais. Muitos desses compostos não são removidos pelos processos convencionais, com isso os processos oxidativos avançados tem ganhado muita atenção devido ao alto potencial de remoção desses contaminantes das águas residuárias, água, esgoto, sedimentos, solo e lodo. Outro tratamento que também tem ganhado destaque são os processos de separação por membranas. Esse trabalho objetivou o estudo da degradação e remoção do bisfenol-A, comumente encontrado em matrizes aquosas e classificado como desregulador endócrino, por processo oxidativo avançado e membrana de osmose inversa. Foram empregados tratamentos com H₂O₂/UV e a membrana de osmose inversa TW30 em amostras contendo água ultrapura e o BPA e foram analisados a atividade estrogênica das amostras pelo ensaio *in vitro* YES. O melhor resultado de degradação por H₂O₂/UV (48,70%) foi alcançado quando empregados os maiores valores dos parâmetros estabelecidos, que foram concentração de BPA, concentração de H₂O₂ e dose de UV. A maior remoção alcançada pela membrana de OI TW30 foi de 84,20% quando aplicada uma pressão de 15 bar. O tratamento com H₂O₂/UV apresentou os maiores valores de atividade estrogênica, possivelmente devido à presença de subprodutos estrogênicos provenientes da degradação do BPA. O maior valor de remoção foi alcançado com a relação mássica [BPA]:[H₂O₂] de 1:10 com 48,96 kJm⁻² e o percentual de rejeição não foi efetivo para concentrações baixas de BPA, que teve como valor máximo de 84,20%.

PALAVRAS-CHAVE: Água, Bisfenol-A, Desregulador endócrino, H₂O₂/UV, Osmose inversa.

INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, novas substâncias são criadas para facilitar as práticas industriais e domésticas e com isso as técnicas de remoção destas substâncias do meio ambiente também tem o seu avanço. Muitas dessas substâncias são classificadas como micropoluentes por estarem presentes nos efluentes industriais e domésticos em concentrações vestigiais, variando de ng.L⁻¹ a µg.L⁻¹. Entre elas podem-se destacar os produtos farmacêuticos, os produtos de cuidados pessoais, hormônios esteróides, plastificantes, substâncias químicas industriais, pesticidas e muitos outros compostos (BILA e DEZOTTI, 2007; SANSON, 2012; LUO et al, 2014; PETRIE et al, 2015).

Dentre os micropoluentes, os desreguladores endócrinos (DEs) são os mais preocupantes. 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 xenoestrogênicos (compostos industriais como os pesticidas, plastificantes), em uma escala de 10^2 a 10^7 em ordem de grandeza de diferença (HAMID e ESKICIOGLU, 2012). Ademais, o 17β -estradiol (E2) é o estrogênio mais ativo, conferindo o status de DE com maior potencial estrogênico (BILA, 2005; HAMID e ESKICIOGLU, 2012). 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).

A presença dos micropoluentes no meio ambiente é muito preocupante, uma vez que eles não aparecem sozinhos e sim em uma mistura complexa, podendo com isso ocasionar efeitos sinérgicos indesejáveis (LUO et al., 2014; PETRIE et al., 2015). Contudo, com o desenvolvimento de métodos analíticos de identificação e quantificação dos micropoluentes, centenas desses compostos foram detectados, dentre eles os DES, que são encontrados em baixas concentrações, sendo que 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. Muitos desses contaminantes não são removidos pelos processos convencionais, sendo necessário a utilização dos tratamentos terciários, que podem ser usados sozinhos ou integrados, como nanofiltração, osmose inversa, processos oxidativos avançados, ozônio, carvão ativado, BRM (Biorreator de membranas), entre outros (GEBHARDT e SCHRÖDER, 2007; REIF et al., 2008; MIRALLES-CUEVAS et al., 2013; JAMES et al., 2014; LIU et al., 2014; LÖWENBERG et al., 2014). Ademais não há monitoramento estabelecido para grande parte desses contaminantes, a níveis de traços (BOLONG et al., 2009).

O bisfenol-A (abreviado como BPA, 4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano; Fig. 1) é identificado como um desregulador endócrino (STAPLES et al., 1998; SHARMA et al., 2015). O BPA 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 e tem sido detectado 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). As propriedades físico-químicas do BPA são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do BPA

CAS	80-05-7
Massa molar (g.mol ⁻¹)	228
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	120-300
pKa	10,3
log Kow	3,32

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 é 1000 vezes mais baixa do que a do E2 (GOLOUBKOVA e SPRITZER, 2000), atuando tanto quanto agonista como antagonista (LEANDRO, 2006).

O BPA pode induzir fenômenos de feminização de peixes (BIRKETT e 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).

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 (NRMCMC, 2008; USEPA, 2009; WHO, 2011; NRMCMC, 2015; BUI et al., 2016). 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, tóxicas e bioacumulativas, o valor de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ para corpos d'água classe I e II e de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ para classe III (BRASIL, CONAMA N° 357).

Anualmente milhões de toneladas de BPA são produzidas no mundo todo e devido a incompleta degradação nas estações de tratamento, o BPA está presente tanto em rios quanto em água potável variando de $0,013$ a $2,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ (LUO et al., 2014) e $0,2$ a $13 \mu\text{g.L}^{-1}$ (MONTAGNER et al., 2011), respectivamente. Altas concentrações são encontradas em lixiviados de aterros sanitários como $17,2 \text{mg.L}^{-1}$ (YAMAMOTO et al., 2001; OLMEZ-HANCI et al., 2015). 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, conseqüentemente, aumento dos efeitos deletérios em humanos e animais.

Os processos oxidativos avançados (POAs) tem ganhado muita atenção devido ao alto potencial de remoção dos DEs das águas residuárias (CÉDAT et al., 2016), água, esgoto, sedimentos, solo e lodo (OLMEZ-HANCI et al., 2015). Os POAs são caracterizados pela geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), oxidantes não seletivos e com elevado poder reativo ($E_0=2,8 \text{ V}$), 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 (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; CÉDAT et al., 2016).

Os POAs 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 e JARDIM, 1998).

Dentro do grupo dos processos oxidativos avançados encontra-se o uso de peróxido de hidrogênio associado à radiação ultravioleta ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). 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 e JARDIM, 1998). 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, contudo tem como desvantagens a turbidez das amostras que pode interferir na penetração de radiação UV, menor eficiência de geração estequiométrica de $\bullet\text{OH}$ e os interferentes podem absorver a radiação UV (KOMMINENI et al., 2000). Ademais, as limitações do armazenamento e do manuseio devido à segurança fazem com que o oxidante H_2O_2 seja menos favorecido (SHARMA et al., 2015).

Chen et al. (2006) observaram uma diferença entre a remoção da atividade estrogênica e redução do composto de origem, o BPA por $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, com isso 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 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ diminuiu a atividade estrogênica de uma mistura de DE (BPA, nonilfenol, E2 e EE2) com concentrações ambientais relevantes variando de 200 a 40000ng.L^{-1} em água ultrapura e em água de rio, cujas condições foram com radiação UV menor que 1000mJ.cm^{-2} e concentração de H_2O_2 em 10mg.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, tal estudo foi realizado por Richard et al., (2014) que trataram $0,1 \text{mg.L}^{-1}$ de BPA com 1g.L^{-1} de H_2O_2 e observaram subprodutos citotóxicos após 60 min. de reação em células mamárias, porém não apresentou atividade estrogênica, em contrapartida no efluente tratado não observou-se efeito tóxico.

Os processos de separação por membranas estão ganhando cada vez mais espaço dentre os tratamentos terciários, especialmente para Estações de Tratamento de Águas e Esgotos, visando o 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). Se baseiam 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, sob determinadas condições operacionais (HARBERT et al., 2006).

Dentre os PSM destacam-se a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) que 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. 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). Portanto, muitos fatores devem ser considerados nos PSM como as características físico-químicas dos componentes a serem removidos, mecanismo de transporte e efeito de matriz (HARBERT et al., 2006; CHON et al., 2012). E a seletividade da membrana pode estar relacionada aos seguintes mecanismos: exclusão por tamanho, repulsão eletrostática, adsorção, difusão, interação soluto-soluto e *fouling*. Contudo, para que haja a aplicação do PSM é necessário, também, um estudo sobre as propriedades da membrana que será utilizada no sistema.

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 porque 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* como consequência do processo acaba ajudando 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 osmose inversa é um processo de separação por membranas 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 à permeação, com isso necessitam de pressões de operação mais elevadas. Tal procedimento recebe este nome porque o fluxo do permeado é no sentido inverso do fluxo osmótico (HARBERT et al., 2006).

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 dessalinização 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).

Yüksel S. et al. (2013) avaliaram a remoção de 50 mg.L⁻¹ BPA de 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 membranas de celulose, obtendo rejeição quase completa (≥ 98) do BPA. Os autores concluíram que membranas de acetato de

celulose não apresentam boa rejeição para o BPA, pois obtiveram uma rejeição baixa (10-40 %) quando comparada com a da membrana de poliamida (≥ 98).

Sahar et al. (2011) compararam a remoção de 11 micropoluentes por OI após dois tipos de sistemas: BRM e LAC/UF (sistema híbrido de lodo ativado convencional e ultrafiltração). Os autores chegaram à conclusão de que, mesmo havendo alta eficiência de remoção ($> 93\%$), ainda foram encontrados vestígios do BPA, 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 se deve buscar outros processos 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 físico-química ou biológica, assim como por precipitação química 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, como por exemplo de poliamida, 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 de 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 hidrofobicidade fornecida por uma camada de incrustação e o aumento da capacidade de adsorção dos compostos hidrofílicos reduzem a passagem dos compostos hidrofóbicos.

Diante do exposto, propõe-se nesse trabalho o estudo da degradação e remoção do bisfenol-A, comumente encontrado em matrizes aquosas e classificado como desregulador endócrino (DE), por processo oxidativo avançado e membrana de osmose inversa.

MATERIAIS E MÉTODOS

• Processo oxidativo avançado - UV/H₂O₂

Para o tratamento com POA, utilizou-se a radiação ultravioleta combinada com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), com o intuito de degradar o BPA seguindo um planejamento experimental fatorial de dois níveis com três parâmetros quantitativos que são, a concentração de micropoluente, a dose de radiação UV e a concentração de peróxido de hidrogênio, com triplicata do ponto central. Utilizou-se o software Design Expert 6.0 para o desenvolvimento do planejamento experimental. Para tal, foi planejado um sistema fechado, tipo uma câmara escura contendo uma lâmpada de UVC de 20W (Figura 1), com intensidade de $6,8 \text{ Wm}^{-2}$ (medida por radiômetro Delta ohm HD2012.2) em 254 nm, a dose de UV é obtida em kJm^{-2} em função da área de exposição à radiação, calculada segundo a Equação 1. Os tempos de exposição foram de 1, 1,5 e 2 h.

$$\text{Dose de UV} = \frac{\text{Energia (J)}}{\text{Área (m}^2\text{)}} \quad \text{equação (1)}$$

A fim de promover agitação mecânica da solução de 500 mL de água ultrapura dopada com BPA e H₂O₂ em placa de petri grande com capacidade para 500 mL de solução, utilizou-se agitador magnético (lab-discwhite, IKA®) e barra magnética (Figura 1). O volume total a ser tratado para todas as condições experimentais investigadas foi 500 mL, destinados à cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ao ensaio YES. As condições investigadas utilizam concentrações muito baixas de H₂O₂, portanto não foi necessário a paralização da reação, visto que as concentrações utilizadas inicialmente não foram detectadas em espectrofotômetro. Os experimentos foram realizados partindo de soluções estoque na concentração de 10 mg.L^{-1} de BPA diluídas em água ultrapura e para o H₂O₂ a concentração da solução estoque utilizada foi de 50 mg.L^{-1} em água ultrapura. Os experimentos seguiram conforme escrito a seguir:

Concentração do BPA = 1, 5,5 e 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$;

Dose de UV = 24,48 (1 h), 36,72 (1,5 h) e 48,96 kJ.m^{-2} (2 h);

Concentração de H₂O₂ = 10, 55 e 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

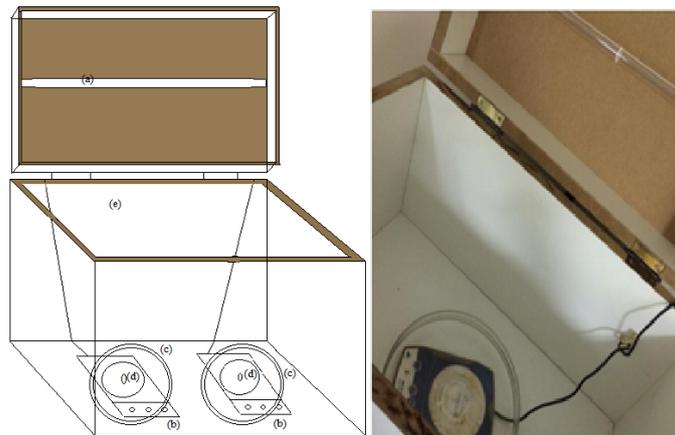


Figura 1: Sistema de tratamento para POA com UV/H₂O₂. O sistema conta com: (a) lâmpada de UVC, (b) agitador magnético, (c) placa de petri, (d) barra magnética, (e) câmara escura

• **Processo de Separação por Membranas - Osmose Inversa**

O PSM utilizado nesse trabalho objetivou a remoção de BPA por membranas de osmose inversa (TW30-4040, poliamida, DowFilmtec) em escala de bancada. A membrana utilizada é hidrofílica de carga negativa. Devido ao fato de estar trabalhando com micropoluentes em baixa concentração desenvolveu-se um sistema de separação o *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 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, (g) agitador magnético - IKA® CG-MAG MS7 - e (h) balança analítica - Gehaka BK 3000 – (Figura 2)



Figura 2: Sistema *dead-end* para PSM com membranas de OI (adaptado de: SILVA, 2016).

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. Dessa forma, foi possível construir as curvas fluxo (J) x tempo (t) de todos os processos conduzidos. Para a obtenção do J, seguiu-se a Equação 2 na qual a área efetiva de separação era de 86,5 cm². Para o volume, considerou-se a densidade da água (1 g.mL⁻¹), sendo cada grama, registrado pela balança, convertido para um mL de volume.

$$J = \frac{V(L)}{A(m^2) \times t(h)} \quad \text{equação (2)}$$

Foram realizados ensaios com 10 µg.L⁻¹ de BPA em água ultrapura com recuperação de 60% a 5, 10, 15 e 20 bar de pressão. Ao final do tratamento dois frascos com 500 mL de permeado cada, foram coletados para posterior análise em CLAE e ensaio YES. O concentrado também foi coletado e analisado da mesma forma que o permeado. Portanto para a obtenção desse volume de permeado foram filtrados 1,83 L para uma

recuperação de 60%, conforme a Equação 3, onde Rec (%), Qp e Q são percentual de recuperação, vazão do permeado e vazão da alimentação, respectivamente.

$$\text{Rec (\%)} = \frac{Q_p}{Q} \times 100 \quad \text{equação (3)}$$

- **Procedimento de preparação das amostras para CLAE e YES**

Tanto as amostras que foram tratadas com UV/H₂O₂ e as que passaram pelo processo de separação por membranas de osmose inversa receberam o mesmo preparo antes das análises pelo ensaio YES e CLAE. A metodologia de extração e de eluição foram baseadas na descrita por Rodrigues (2012), assim todas as amostras tiveram o pH ajustado para 2 com ácido clorídrico P.A (HCl). A extração foi a do tipo EFS, empregando-se o cartucho Strata-X (C18) 500 mg/6 mL, fabricado pela Phenomenex®, em Manifold Agilent - VacElut 12 - com a passagem de 500 mL de amostra. No condicionamento passou-se 5mL de acetato de etila, 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura sequencialmente no cartucho com o auxílio de uma bomba de vácuo e o manifold. Após o condicionamento, passaram-se 500 mL da amostra pelo cartucho com uma vazão de aproximadamente 4 mL/min. Realizou-se o clean-up com 10 mL de água ultrapura acidificada (pH 2). Enfim foi realizada a eluição com a passagem de duas frações de 3mL de acetato de etila, com isso os eluatos foram recolhidos em frascos de 10 mL e submetidos à secagem com o auxílio de uma bomba à vácuo e ressuspensas com 2 mL de etanol, para as amostras destinadas ao ensaio YES ou com 1 mL de acetonitrila para as destinadas a CLAE. A etapa de extração concentra os analitos e por isso deve-se realizar o cálculo da concentração inicial de cada amostra destinadas à CLAE e ao ensaio YES, seguindo as equações 4 e 5, respectivamente. R, Vres. e Vext. são a resposta obtida pelo equipamento de CLAE, o volume de ressuspensão e o volume de extração, respectivamente.

$$[\text{Microp } i] = \frac{R \times V_{res}}{V_{ext}} \quad \text{equação (4)}$$

$$\text{EqE} = \frac{R \times V_{res}}{V_{ext}} \quad \text{equação (5)}$$

Onde EqE é equivalente de estradiol e [Microp i] é a concentração do micropoluento na amostra inicial

- **Métodos analíticos**

O equipamento CLAE utilizado foi o fabricado pela Water's Corporation®, com o auxílio do software Breeze2. A metodologia implementada para detecção e quantificação do BPA baseou-se no trabalho desenvolvido por Sharma et al. (2015), porém otimizado e implementado pelo autor que empregava Novapak PAH (4,6 x250mm, 5 micras) como coluna cromatográfica.

O método de detecção e quantificação do BPA tem como fase móvel 60% de acetonitrila e 40% de H₂O ultrapura em modo isocrático, com volume de injeção de 20 µL e uma vazão de 1 mL.min⁻¹ em 40°C. Comprimentos de onda de excitação de 223 e 300 nm de emissão, com tempo de 8 minutos de corrida. As curvas de calibração foram adquiridas pela injeção de um padrão, contendo aproximadamente 1,0 mg.L⁻¹ do BPA, sendo que as diluições em cinco concentrações foi automaticamente proporcionada pelo aparelho.

A curva dose-resposta do padrão BPA foi determinada pelo ensaio *in vitro* YES na faixa de 24750 a 12,09 µg.L⁻¹. Todas as etapas, necessárias a determinação da atividade estrogênica, foram conduzidas a partir do ensaio *in vitro* YES desenvolvido por Routledge e Sumpter (1996) e otimizado por Bila (2005). Os resultados da atividade estrogênica dos compostos são expressos em potência relativa (PR) que elucidada a resposta real obtida em relação ao controle positivo (E2) e essa determinação é feita com base nos valores de CE50 do padrão e da amostra, dividindo um pelo outro, respectivamente (BILA, 2005). Então quanto mais próxima de 1 a PR, maior será o potencial estrogênico da substância. O limite de detecção (LD) do método foi 10 ng.L⁻¹.

Bergamasco et al., (2011) estimaram a atividade estrogênica a partir da PR dos valores de CE50, da amostra e do E2. Ao comparar a resposta do bioensaio com as concentrações dos compostos químicos obtidas a partir da análise química por CLAE foi possível calcular a estrogenicidade estimada de cada amostra. Portanto a estrogenicidade estimada foi calculada com base na concentração do composto multiplicado pela respectiva PR e expressa em µg de equivalentes de E2 por litro (EqE2, µg.L⁻¹), conforme é apresentado na Equação 6.

AE estimada = [Composto] x PR

equação (6)

Onde [Composto] é a concentração do composto determinado na cromatografia

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Otimização da metodologia cromatográfica

A validação da metodologia cromatográfica para a determinação do BPA em matrizes aquosas pela análise por CLAE/FLU foi realizada a partir da análise dos valores de R, R², LD e LQ, bem como a equação obtida a partir da curva analítica, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Valores de R, R², LD e LQ e a equação obtida a partir da curva analítica do BPA

Equação	Tr (min)	R	R ²	LD (µg.L ⁻¹)	LQ (µg.L ⁻¹)
y = 21700 x - 839000	3,804	0,999737	0,999474	2,9	125

LD = Limite de detecção; LQ = Limite de quantificação

• Atividade estrogênica do micropoluentes bisfenol-A

O micropoluentes estudado apresentou atividade estrogênica na faixa de 24750000 a 12090 ng.L⁻¹, com isso podemos dizer que o BPA menos estrogênico, no ensaio YES, quando comparado ao controle positivo (E2), pois é necessário que esteja em concentrações mais altas para possuir uma atividade estrogênica semelhante a do E2, como pôde-se observar na Figura 3.

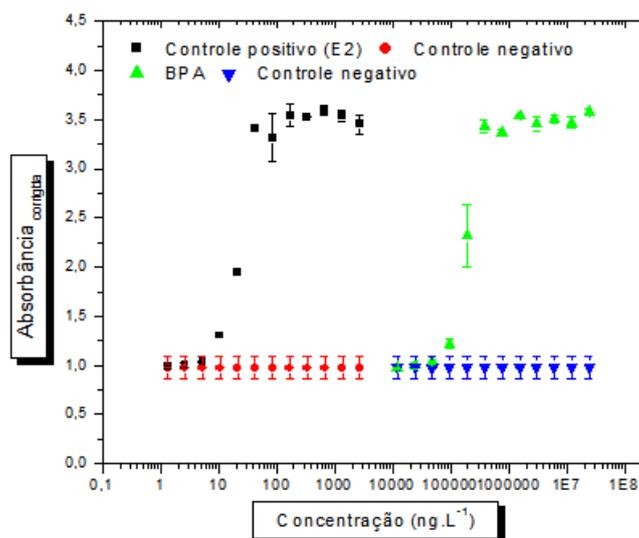


Figura 3: Curva dose-resposta do padrão E2 (2724 a 1,33 ng.L⁻¹) e do BPA (24750000 a 12090 ng.L⁻¹) obtidas pelo ensaio YES

A Tabela 3 apresenta os valores de CE50 e potência relativa, obtidos pelo ensaio *in vitro* YES do BPA e o CE50 do padrão E2.

Tabela 3: Valores de CE50 e potência relativa dos compostos no ensaio YES

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

O composto BPA se mostrou menos estrogênico que o controle positivo E2, apresentando uma potência relativa de $1,5 \times 10^{-4}$, o que vai de encontro com diversos autores (BERESFORD et al., 2000; RUTISHAUSER et al., 2004; BECK et al., 2006). Porém, ainda assim esse desregulador endócrino é responsável por efeitos negativos aos seres vivos, como por exemplo, câncer de próstata, síndrome do ovário policístico e aumento da liberação de prolactina em mulheres (TESKE e ARNOLD, 2008), diminuição da qualidade do esperma e

indução da síntese de vitelogenina em peixes (HATEF et al., 2012), efeitos na expressão do gene GnRH e no desenvolvimento embrionário de peixes (LEE et al., 2012). Vale ressaltar que são numerosos os mecanismos de ação propostos para o BPA e o ensaio YES avalia a atividade estrogênica pelo mecanismo clássico, onde um desregulador endócrino estrogênico se liga e ativa receptores intracelulares, porém ainda existem os mecanismos não genômicos através da ligação a receptores de membrana, o que pode também resultar em efeitos negativos aos seres vivos. Além disso, conforme relatado por Kolle et al., 2010 o BPA possui atividade antiandrogênica, ou seja, bloqueia os receptores de androgênios causando um outro tipo de desregulação endócrina.

• **Degradação do BPA por H₂O₂/UV e as atividades estrogênicas, observada e estimada**

Os ensaios de degradação do BPA por H₂O₂/UV foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial com triplicata do ponto central. A Tabela 4 apresenta os resultados da degradação do BPA por H₂O₂/UV e a atividade estrogênica remanescente de cada experimento.

Tabela 4: Percentual de remoção do BPA em água ultrapura após tratamento com H₂O₂/UV e as atividades estrogênicas, observada e estimada.

Exp.	[BPA] _i (µgL ⁻¹)	Dose de UV (kJm ⁻²)	[H ₂ O ₂] (µgL ⁻¹)	[BPA] _f (µgL ⁻¹)	Remoção (%)	AE observada pelo ensaio YES (EqE2, µgL ⁻¹)	AE estimada (EqE2, µgL ⁻¹)
1	1	24,48	10	0,95	4,25	ND	0,00014
2	1	24,48	100	0,87	13,32	ND	0,00013
3	1	48,96	10	0,83	16,80	ND	0,00012
4	1	48,96	100	0,53	46,25	0,0016	0,00008
5	10	24,48	10	7,94	20,56	0,00042	0,0012
6	10	24,48	100	6,82	31,80	0,00056	0,0010
7	10	48,96	10	8,24	17,60	0,00039	0,0012
8	10	48,96	100	5,13	47,75	0,00036	0,00077
9	5,5	36,72	55	3,32	39,63	0,00043	0,00062
10	5,5	36,72	55	3,04	44,75	-	-
11	5,5	36,72	55	3,23	41,25	-	-

Exp.; Experimento, AE: Atividade estrogênica; ND: Não detectado.

A concentração de H₂O₂ e a dose de radiação UV influenciaram positivamente na degradação do BPA tanto nas concentrações baixas quanto nas altas estudada. As melhores remoções do BPA ocorreram nos experimentos 4 e 8, conforme observado na Tabela 4. Em ambos os experimentos, a dose de radiação UV é a mesma, 48,96 KJm², sendo que no experimento 4, a relação mássica [BPA]:[H₂O₂] é 1:100 e no experimento 8 é 1:10 e vale ressaltar também que as variáveis radiação UV e concentração de H₂O₂ empregavam os seus maiores níveis.

A relação mássica [BPA]:[H₂O₂] de 1:1 nos experimentos 5 e 7 com a variação da dose de radiação UV apresentaram resultados muito similares, contudo não é a ideal, pois indica a necessidade de mais radicais hidroxilas para oxidarem o BPA. Nesses testes a dose de radiação UV pouco influencia nessa degradação do BPA. Esta afirmativa está de acordo com a literatura, diversos estudos mostram que somente a radiação UV pouco afeta na degradação do BPA, sendo necessárias doses muito elevadas para adquirir bons resultados, com isso acarretando em alto gasto energético (ROSENFELDT e LINDEN, 2007; CHEN et al., 2006; NEAMTU e FRIMMEL, 2006; OLMEZ-HANCI et al., 2015; SHARMA et al., 2015). Deste modo, mesmo com aumento da dose de radiação UV, não são gerados radicais hidroxila suficientes e a remoção não é satisfatória (ROSENFELDT e LINDEN, 2007).

Os experimentos 1, 2 e 3 apresentaram os piores resultados de remoção do BPA, provavelmente devido a variável concentração de BPA estar no seu menor nível, 1 µg.L⁻¹, com isso não favoreceu a cinética da reação de oxidação dessa substância (SHARMA et al., 2015).

No experimento 4, os valores de AE observada, obtida a partir do ensaio YES, e a estimada, obtida a partir da Equação 6, apresentaram uma diferença entre os seus valores, portando pode-se dizer que possivelmente houve a formação de subprodutos de degradação estrogênico do BPA. Segundo o estudo de Olmez-Hanci et al. (2015), os subprodutos de degradação do BPA por H₂O₂/UV são os ácidos oxálico, succínico e fumárico que influenciam no aumento da atividade estrogênica e durante o tratamento podem ser formados e no final não estarem mais presentes na amostra.

As interações das variáveis, dose de radiação UV, concentração de BPA e concentração de H₂O₂, na remoção do BPA, nas amostras tratadas, pôde ser avaliada perante a construção do gráfico cubo (Figura 4). A significância estatística dos fatores e de suas interações foram analisadas perante a equação da reta construída pelo programa Design Expert 6.0 (Tabela 5), com as devidas otimizações. A equação da reta, relativa a resposta, bem como o R e o R² fornecidos, através do planejamento experimental, estão expostos na Tabela 5.

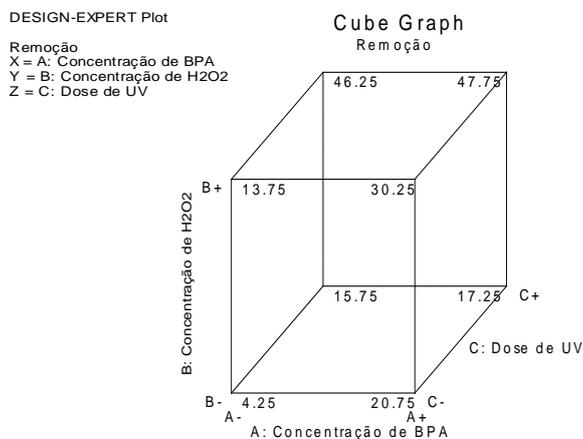


Figura 4: Gráfico cubo que relaciona a concentração de BPA, a concentração de H₂O₂, a dose de UV e a remoção.

A partir do gráfico cubo, apresentado na Figura 4, pôde-se visualizar que as melhores respostas, ou seja, a maior remoção foi alcançada empregando os maiores níveis dos três parâmetros que foi de 47,75% e a segunda melhor resposta (46,25%) diferenciou apenas na concentração de BPA que foi a menor utilizada. A pior resposta (4,25%) se deu quando empregados os menores níveis e ao diferenciar apenas a concentração de BPA colocando-a no seu maior nível a remoção aumenta para 20,75%, ou seja, a cinética de reação é favorecida.

Tabela 5: Equação da reta (em fatores codificados), R² e R obtidos a partir do planejamento experimental para o BPA

Equação linear (fatores codificados)	R ²	R
$Y = +24,50 + 4,50A + 10,00B + 7,25C - 3,75AC + 5,25BC$	0,9912	0,9803

A = Concentração de BPA; B = Concentração de H₂O₂; C = Dose de UV; AC = Concentração de BPA . Dose de UV; BC = Concentração de H₂O₂ . Dose de UV

No modelo proposto as interações AB e ABC não apresentaram significância de 95%, por isso foram removidas da equação (Tabela 5). As variáveis apresentaram resposta positiva na remoção de BPA, ou seja, quanto maior os seus valores, maior será a remoção de BPA. Em contrapartida, a interação AC apresentou uma resposta negativa à remoção de BPA, que significa que as piores respostas de remoção são quando emprega-se os menor valor de concentração de BPA e de dose UV. Já a interação BC foi positiva, ou seja, quanto maior o valor desses parâmetros (H_2O_2/UV) maior será a remoção de BPA.

Por fim, pode-se afirmar que os resultados obtidos, a partir do planejamento experimental, indicam a necessidade de novos testes empregando maiores faixas de concentração de BPA e conseqüentemente maiores concentrações de peróxido de hidrogênio e tempo de radiação UV, a fim de se promover a total remoção do BPA.

• **Remoção do BPA por membranas de Osmose Inversa e as atividades estrogênicas, observada e estimada**

A OI é um método bastante utilizado quando se quer remover partículas com massa molar muito baixa ou maiores que 200 g.mol^{-1} (HARBERT et al., 2006), portanto optou-se pela TW30, por ser uma membrana de poliamida para a remoção de BPA em água ultrapura. Inicialmente, foram realizados a compactação da membrana e para avaliar a eficiência da membrana perante a rejeição de sal, uma solução salina de 2 g.L^{-1} de NaCl foi conduzida à pressão de 20 bar (conforme especificação do fabricante, na qual a TW30 retém 99% de sais a pressões de até 41 bar). Os fluxos (J) foram medidos nas pressões de 5, 10, 15 e 20 bar em água ultrapura e com a permeação da solução de BPA. A Figura 4 apresenta o gráfico de fluxo da membrana TW30 ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) por tempo (h) com água ultrapura e com solução de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BPA nas pressões 5, 10, 15 e 20 bar.

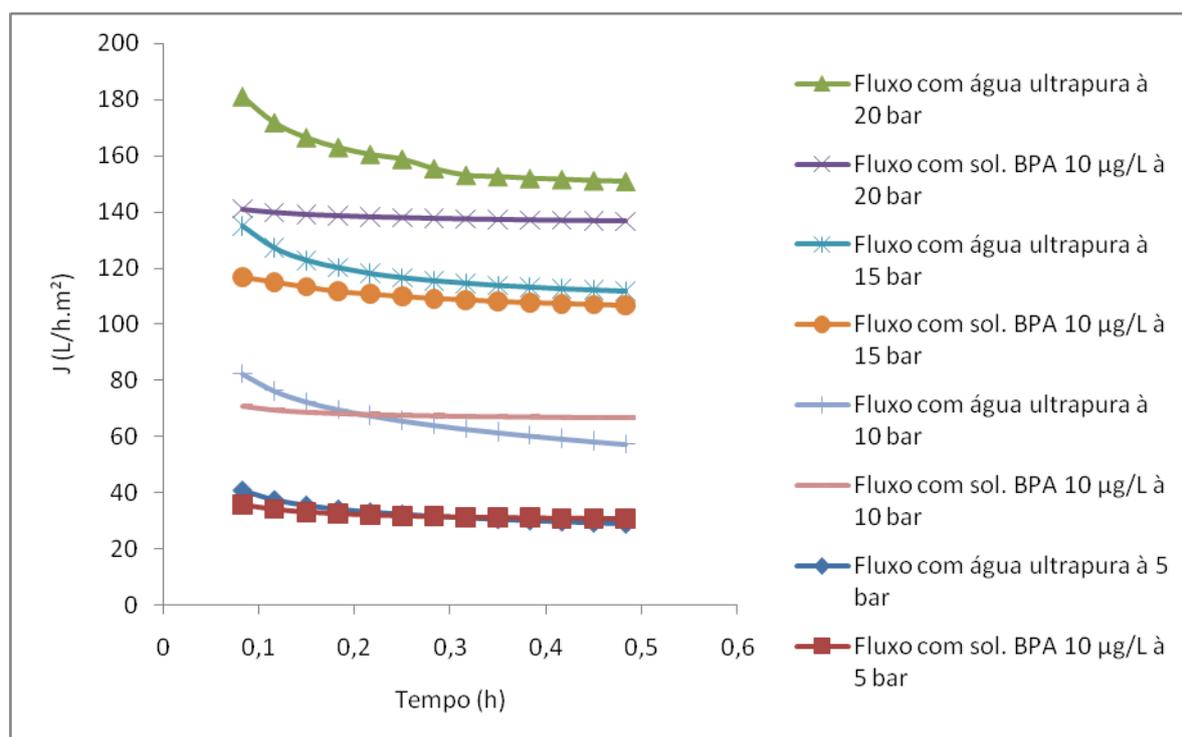


Figura 4: Fluxos com água ultrapura e com a solução de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ BPA nas pressões de 5, 10, 15 e 20 bar

Observou-se que os fluxos, da solução de BPA e água ultrapura, não variaram muito quando estabilizados nas pressões estudadas que foram 5, 10, 15 e 20 bar, com isso obtiveram valores próximos a $145, 120, 70$ e $35 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente, com isso pode-se dizer que a membrana utilizada se adequou as condições utilizadas e a amostra estudada.

Os resultados de remoção da solução de BPA pela membrana de OI e das atividades estrogênicas, observada e estimada estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Percentual de rejeição da membrana TW30 à solução de 10 µg.L⁻¹ de BPA nas pressões estudadas e as atividades estrogênicas, observada e estimada.

Amostras	[BPA] _i (µg.L ⁻¹)	[BPA] _f (µg.L ⁻¹)	Rejeição (%)	AE observada pelo ensaio YES (EqE2, µg.L ⁻¹)	AE estimada (EqE2, µg.L ⁻¹)
Branco	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Permeado à 5 bar	9	2,50	72,23	<LD	0,00037
Permeado à 10 bar	9	3,09	65,67	<LD	0,00046
Permeado à 15 bar	9	1,42	84,20	<LD	0,00021
Permeado à 20 bar	9	2,10	76,64	0,00049	0,00032
Concentrado à 5 bar		4,10		0,00089	0,00062
Concentrado à 10 bar		4,45		<LD	0,00067
Concentrado à 15 bar		8,45		0,012	0,0013
Concentrado à 20 bar		3,68		0,00047	0,00055

AE = Atividade estrogênica

A melhor rejeição foi alcançada na pressão à 15 bar com 84,20%, porém a membrana utilizada apresentou na sua caracterização um percentual de rejeição por sal de 92%, com isso podemos dizer que para a rejeição do BPA em baixas concentrações pela membrana TW30 não foi efetiva.

Em relação à estrogenicidade somente na amostra coletada à 20 bar apresentou atividade estrogênica observada, devido a pressão ser mais alta fez com que houvesse uma possível adsorção do BPA na membrana. Porém nas amostras coletadas à 5 e 10 bar a concentração final presente é maior que em 20 bar e não apresentaram atividade estrogênica observada, tal acontecimento pode ser explicado devido a possíveis erros experimentais no CLAE ou contaminação amostral. O mesmo acontecimento se repete nas amostras concentradas, pois a que foi coletada a 10 bar não apresentou atividade estrogênica observada, já as que foram coletadas a 5 e 20 bar e que apresentaram concentrações menores, essas sim apresentaram estrogenicidade.

Ao comparar a atividade estrogênica observada e estimada da amostra concentrada coletada à 15 bar, os valores se mostraram muito diferentes, em virtude disso por ser um tratamento onde não ocorra nenhuma oxidação induzida pode-se dizer que houve uma contaminação no condicionamento e armazenamento da amostra, ou talvez o transporte das amostras até o local de análise possa ter ocasionado a degradação do BPA em subprodutos estrogênicos.

CONCLUSÕES

O BPA é $1,5 \times 10^{-4}$ menos potente que o E2, a partir do ensaio *in vitro* YES. No entanto, é considerado um desregulador endócrino e responsável por efeitos negativos aos seres vivos. Portanto, dentre os mecanismos de ação que o BPA pode ser estudado, os não genômicos agem através da ligação a receptores na membrana, o que pode também resultar em efeitos negativos aos seres vivos, com isso essa seria uma alternativa para um estudo em que o BPA possa ser mais potente.

O maior valor de remoção foi alcançado com a relação mássica [BPA]:[H₂O₂] de 1:10 com 48,96 kJm⁻². Ademais quando a relação [BPA]:[H₂O₂] foi 1:100 com 48,96 kJm⁻² observou-se uma remoção semelhante. A maioria dos experimentos apresentaram AE, porém vale ressaltar que em um experimento, os valores de AE observada e estimada, apresentaram diferença entre os seus valores, portando possivelmente tenha ocorrido a formação de subprodutos de degradação estrogênico do BPA.

O percentual de rejeição não foi efetivo para concentrações baixas de BPA, que teve como valor máximo de 84,20%, quando utilizada a uma pressão de 15 bar. Em relação a estrogenicidade somente uma amostra coletada no permeado apresentou atividade estrogênica observada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA. *Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências*. Resolução - RDC N° 41, de 16 de setembro. Brasil: D.O.U. Diário Oficial da União; Poder Executivo. 2006.
2. 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*, v. 63, p. 1870-78, 2006.
3. BELLONA, C.; DREWES, J.; XU, P.; et al. *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review*. *Water Research*, v. 38, p. 2795–2809, 2004.
4. BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M.; SANSEVERINO, J. et al. *Bioluminescent yeast estrogen assay (BLYES) as a sensitive tool to monitor surface and drinking water for estrogenicity*. *Journal of Environmental monitoring*. v. 13, p. 3288, 2011.
5. BERESFORD, N., ROUTLEDGE, E. J., HARRIS, C. A. e SUMPTER, J. P. *Issues arising when interpreting results from an in vitro assay for estrogenic activity*. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 162, p. 22-33, 2000.
6. 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.
7. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências*. *Química Nova*, v.30, p.651-666, 2007.
8. BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. 1st Ed., Lewis Publishers*. London, England, 2003.
9. 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.
10. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 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.
11. 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 Environment*, v. 563-564, p. 1050-1067, 2016.
12. CARTAGENA, P. et al. *Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment*. *Separation and Purification Technology*, v. 110, p. 132–143, 2013.
13. CÉDAT, B. BRAUER, C. *Are UV photolysis and UV/H2O2 process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale*. *Water Research*, v. 100, p. 357-366, 2016.
14. CHEN, P.-J.; LINDER, K. G.; HINTON, D. E.; et al. *Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation*. *Chemosphere*, v. 65, p. 1094-1102, 2006.
15. CHEN, P.-J.; ROSENFELDT, E. J.; KULLMAN, S. W. et al. *Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H2O2 oxidation*. *Science of the Total Environment*, v. 376, p. 18–26, 2007.
16. CHON, K.; KYONGSHON, H.; CHO, J. *Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: Removal of nutrients, organic matter and micropollutants*. *Bioresource Technology*, v. 122, p. 181–188, 2012.
17. 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.
18. GOLOUBKOVA, T.; SPRITZER, P. M. *Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A*. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia*, São Paulo, v. 44, n. 4, 2000.
19. 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 Research*, v. 46, p. 5813-5833, 2012.
20. HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
21. HATEF, A. et al. *Adverse effects of bisfenol A on reproductive physiology in male goldfish at environmentally relevant concentrations*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, p. 56-62, 2012.
22. JAMES, C. P.; GERMAIN, E. *Micropollutant removal by advanced oxidation of microfiltered secondary effluent for water reuse*. *Separation and Purification Technology*, v. 127, p. 77-83, 2014.

23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. LI, N. N. et al. *Advanced Membrane Technology and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
27. LINARES, R. V. et al. *Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane*. *Water Research*, v. 45, p. 6737-6744, 2011.
28. LIU, P. et al. *Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes*. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, p. 211–220, 2014.
29. 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.
30. LUO, Y. et al. *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of the Total Environment*, v. 473–474, p. 619–641, 2014.
31. MIRALLES-CUEVAS, S.; ARQUÉS, A.; MALDONADO, M.I. et al. *Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants*. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 89–95, 2013.
32. 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.
33. NEAMTU, Mariana; FRIMMEL, Fritz H. *Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells*. *Water Research*, v. 40, n. 20, p.3745-3750, 2006.
34. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental*. *Química Nova*, v. 21, p.69-72, 1998.
35. NRMCC, 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.
36. NRMCC, 2015. *National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council. Australian Drinking Water Guidelines (2011) - updated 2015*, Commonwealth of Australia, Canberra, 2015.
37. OLMEZ-HANCI, T.; DURSUN, D. *S₂O₈²⁻/UV-C and H₂O₂/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water*. *Chemosphere*, v. 119, p. S115-S123, 2015.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. 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.
42. RODRIGUES, K. L. T. *Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas*. Dissertação – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2012.
43. ROSENFELDT, E. J. et al. *Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation*. *Science of the Total Environment*, v. 377, p. 105-113, 2007.

44. ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. *Estrogenic Activity of Surfactants and Some of their Degradation Products Assessed Using a Recombinant Yeast Screen. Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (3), 241-248, 1996.
45. RUTISHAUSER B.V., PESONEN M., ESCHER B.I., et al. *Comparative analysis of estrogenic activity in sewage treatment plant effluents involving three in vitro assays and chemical analysis of steroids. Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 23, n. 4, p. 857-864, 2004.
46. SADMANI, A. A. H. M.; 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*, v. 117, p. 170-177, 2014.
47. SAHAR, E. et al. *The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. Desalination*, v. 273, p. 142-147, 2011.
48. 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.
49. 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.
50. SHARMA, J.; MISHRA, I. M. *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*, v. 156, p. 266-275, 2015.
51. SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. *Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. Environmental Pollution*, v. 165, p. 38-58, 2012.
52. 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.
53. STAPLES, C. A.; DORN, P. B. *A review of the environmental fate, effects, and exposures of Bisphenol A. Chemosphere*, v. 36, p. 2149-2173, 1998.
54. SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; et al. *Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. Water Research*, v. 44, p. 417-426, 2010.
55. 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.
56. TESKE, S. S.; ARNOLD, R. G. *Removal of natural and xeno-estrogens during conventional wastewater treatment. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 7, p. 107-124, 2008.
57. USEPA, National Primary Drinking Water Regulations. EPA, USA, 2009.
58. WHO, Guidelines for drinking water quality, fourth edition. WHO, Malta, 2011.
59. YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H. et al. *Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. Chemosphere*, v. 42, p. 415-418, 2001.
60. YANGALI-QUINTANILLA, V. et al. *Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. Water Research*, v. 43, p. 2349-2362, 2009.
61. YANGALI-QUINTANILLAA, V. et al. *Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. Journal of Membrane Science*, v. 362, p. 334-345, 2010.
62. YUKSEL, S.; KABAY, N. *Removal of Bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 307-310, 2013.