

679 - REMOÇÃO DE BPA DE ÁGUA SUPERFICIAL USANDO DESTILAÇÃO POR MEMBRANA EM ESCALA DE BANCADA E SEMI PILOTO

Ramatisa Ladeia Ramos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela UFOP. Engenheira de Segurança do Trabalho pela FEAMIG. Pós-graduada em Gestão Ambiental pela FVC. Mestre e atualmente doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Victor Rezende Moreira

Engenheiro Químico pela PUC Minas. Mestre e atualmente doutorando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professor assistente no Departamento de Engenharia Química da PUC Minas e nos cursos de Pós-Graduação Master em Engenharia Sanitária e Engenharia de Controle Ambiental (IEC - PUC Minas).

Yuri Abner Rocha Lebron

Engenheiro Químico pela PUC Minas. Mestre e atualmente doutorando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Lucilaine Valéria de Souza Santos

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Pós doutoranda em Tecnologia de Produtos e Processos no CEFET/MG. Professora no Departamento de Engenharia Química da PUC Minas. Química de laboratório do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira química pela UFMG. Mestre e doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio Carlos, 6627, Bloco 1, Sala 4619 - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1882 - e-mail: lramos.eng@gmail.com

RESUMO

A destilação por membrana (DM) tem sido apontada como uma alternativa no tratamento de água para a remoção de fenóis, como o BPA, presente em larga escala nas águas superficiais. De todas as configurações, a destilação por membrana de contato direto (DCMD) é a mais simples e mais estudada em escala de bancada. No entanto, poucos estudos existem para traduzir os experimentos da escala de laboratório para escalas maiores, como semi piloto. Combinando os resultados de bancada e piloto, condições operacionais de processo podem ser melhor determinadas para aplicações reais. Com isso, experimentos foram realizados para avaliar o efeito do escalonamento de um sistema DCMD para o tratamento de água e remoção de BPA. Como esperado, o fluxo de permeado reduziu consideravelmente da escala de bancada para semi piloto (aproximadamente 4 vezes), devido ao aumento dos efeitos da compactação da membrana no módulo e da polarização da temperatura. A operação em ambos os sistemas nas diferentes recuperações de permeado (50 e 70 %) não afetou a remoção do poluente. A distribuição de massa do BPA nos sistemas foi associada a hidrofobicidade do composto e a afinidade com a membrana. Os resultados demonstraram que a DM pode produzir água potável com altas remoções de BPA (<90%) e dos parâmetros físico-químico (<80%), sendo uma tecnologia promissora no tratamento de água superficial.

PALAVRAS-CHAVE: Bisfenol A, Tratamento de Água, Destilação por Membrana, Escalonamento de Sistema.

INTRODUÇÃO

O bisfenol A, também conhecido pela sigla BPA, é um importante composto industrial produzido artificialmente no mundo e utilizado na indústria plástica como monômero plástico e plastificante na fabricação de produtos de polycarbonato e epóxi (LASSOUANE et al., 2022). No entanto, o BPA causa um impacto negativo na saúde humana e nos organismos aquáticos, danificando os órgãos reprodutivos e a glândula tireoide, sendo considerado um desregulador endócrino. Além disso, ele pode causar alterações nas

glândulas mamárias, fígado e rins de animais em concentrações muito baixas (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) (ECHA, 2018). Como resultado da extensa utilização deste composto, ele tem sido detectado em diferentes fontes de abastecimento de água em concentrações, variando de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ (ARNOLD et al., 2013) a $3,57 \mu\text{g L}^{-1}$ (RAMOS et al., 2021), devido a descarga direta ou indireta de águas residuais municipais e industriais em corpos d'água.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece a concentração máxima permitida de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ de BPA na água potável (EC, 2018). Porém, com a ineficiência dos sistemas convencionais de tratamento de água na remoção de micropoluentes (KHALIDKHANZADA et al., 2020), o uso de tecnologias avançadas, como a destilação por membranas (DM), tem sido apontado como uma alternativa robusta e estável para produzir água com segurança, alta qualidade e livre de compostos fenólicos como o BPA (RAMOS et al., 2022). Na DM uma membrana microporosa e hidrofóbica separa uma corrente de alimentação quente de uma fase de recepção fria. A força motriz da transferência de massa é o diferencial de pressão de vapor da água, que causa o transporte de vapor de água através dos poros da membrana (DAVEY et al., 2021). A DM pode ser usado para remover vários poluentes, como metais, fornece uma barreira para patógenos, turbidez e a eficiência de remoção do BPA reportada na literatura, conforme as condições operacionais, pode variar de aproximadamente 89 a 96% (RAMOS et al., 2022).

Em escala de laboratório, diferentes configurações da DM têm sido investigadas para remoção de micropoluentes, entre elas a destilação por membrana de contato direto (DMCD), em que as fases líquidas da alimentação e permeado estão em contato direto com ambos os lados da membrana (DAVEY et al., 2021). A DCMD é a configuração da DM mais estudada em escala de bancada devido ser uma configuração mais simples entre as disponíveis, produzir altos fluxos de permeado e qualidade da água gerada (AHMEDA et al., 2020). No entanto, poucos estudos trazem uma direção sobre como interpretar esses resultados alcançados em escalas maiores de produção, visto que as aplicações da DM estão crescendo do ambiente de laboratório para experimentos piloto e real (EYKENS et al., 2017). Com isso, ainda é necessário compreender as diferenças entre as operações em variadas escalas desse processo, sendo preciso estudos de comparação quantitativa e direta entre sistemas similares em diferentes escalas com condições operacionais semelhantes para observar as diferenças no fluxo permeado e remoção dos poluentes.

Nesse contexto, a DMCD em escala de bancada e semi piloto, usando a mesma membrana e sistemas semelhantes, foi estudada para comparar o efeito do escalonamento do sistema na remoção de BPA de água superficial para produzir água potável em diferentes taxas de recuperação do permeado (50% e 70%) com o objetivo de responder as seguintes questões de pesquisa:

- Qual o efeito do escalonamento do sistema DMCD no fluxo de permeado em diferentes taxas de recuperação?
- A remoção do BPA sofre algum impacto com o escalonamento da DMCD? Quais os principais mecanismos de remoção envolvidos?
- O escalonamento do sistema altera a qualidade físico-química do permeado gerado?

MATERIAIS E MÉTODOS

Nos ensaios para verificar o efeito do escalonamento da DM na remoção de BPA foi utilizada a configuração da DMCD, em que o permeado gerado é incorporado à água destilada inicial. Duas unidades de DMCD seguindo o mesmo diagrama esquemáticos foram usadas (Figura 1), sendo uma de bancada (área de filtração de $0,0042 \text{ m}^2$) e outra semi piloto (área de filtração de $0,3 \text{ m}^2$). A membrana de PTFE de $0,2 \mu\text{m}$ fornecida pela Sterlitech Corp. foi utilizada em ambas as unidades.

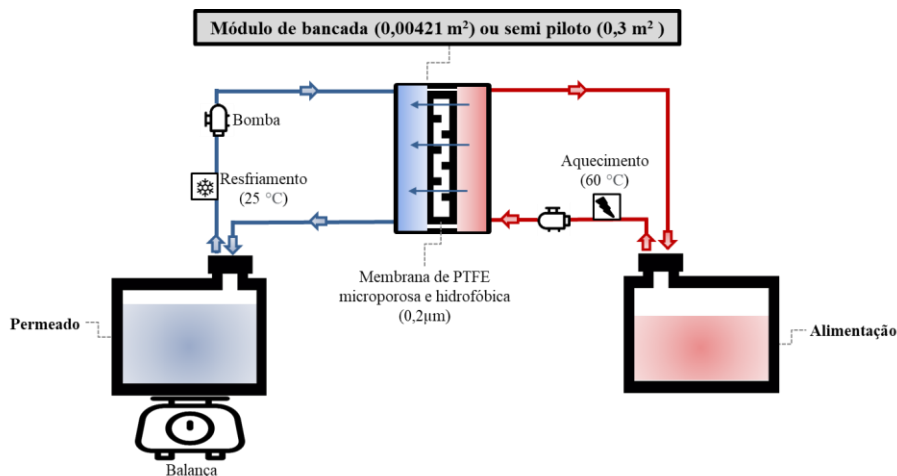


Figura 1: Diagrama esquemático do sistema DMCD.

Ambas as unidades experimentais foram equipadas com dois tanques de abastecimento (alimentação e permeado), balança de precisão (Mícron Scientific – S 0,01g) no sistema de bancada e balança digital no sistema semi piloto, dois termômetros, duas bombas peristálticas (Provitec GA5200 MB), aquecimento elétrico no tanque de alimentação e um resfriador (AquaCooler, Austrália) no tanque de permeado. Os tanques de alimentação dos sistemas foram lacrados e cobertos com papel alumínio para minimizar a perda por evaporação nos experimentos. Com as mesmas condições operacionais (alimentação mantida a 60 °C, permeado a 25 °C e velocidade de fluxo cruzado de 0,1 m/s), foram realizados testes para duas diferentes frações de recuperação do permeado (50 e 70%). Durante todos os experimentos, a massa de permeado, temperatura, condutividade e pH das correntes foram monitorados. O fluxo de permeado foi calculado com base na Equação 1.

$$J_p = \frac{m_2 - m_1}{(t_2 - t_1) \cdot A_m} \quad (1)$$

Onde J_p é o fluxo de permeado ($\text{Kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$), $m_2 - m_1$ é a massa de permeado gerado entre os tempos t_1 e t_2 (Kg), $t_2 - t_1$ é o tempo (h) e A_m área da membrana (m^2).

A recuperação de permeado (TR) foi calculada pela Equação 2.

$$TR = \frac{m_{df} - m_{di}}{m_{fi}} \quad (2)$$

Onde m_{di} e m_{df} correspondem à massa (kg) do destilado inicial e final, respectivamente, e m_{fi} corresponde à massa inicial de alimentação (kg).

A água do rio das Velhas, localizado em Minas Gerais (19°59' 30,1" S 43°49'39,7" W), foi utilizada como alimentação dos testes. Ela foi enriquecida com BPA (99%, Sigma-Aldrich®) na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. A água bruta do rio e o permeado dos testes foram avaliados pelo pH, condutividade, alcalinidade, sólidos suspensos totais, cor aparente (espectrofotômetro Hach DR 2800) e nitrogênio total (Shimadzu TOC-V CNP), segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Além disso, a técnica analítica empregada na identificação e quantificação do BPA consistiu na extração em fase sólida (cartuchos C18 e metanol como solvente) e cromatografia gasosa com detector FID (Shimadzu CGMS-QP2010 SE), baseada nos métodos EPA (528, 3535A e 8041). O desenvolvimento da metodologia e a validação de todo o processo em detalhe foi publicado em trabalho anterior (RAMOS et al., 2021).

RESULTADOS

Avaliação do sistema DMCD em escala de bancada e semi piloto na remoção de BPA

A Figura 2 apresenta o fluxo experimental de permeado ao longo da taxa de recuperação em escala de bancada e semi piloto. O fluxo manteve-se praticamente constante ao longo de ambos os ensaios com uma pequena tendência ao decaimento próximo a 70% de recuperação. Nota-se que o fluxo de permeado em escala de bancada é praticamente 4 vezes maior que o fluxo em escala piloto.

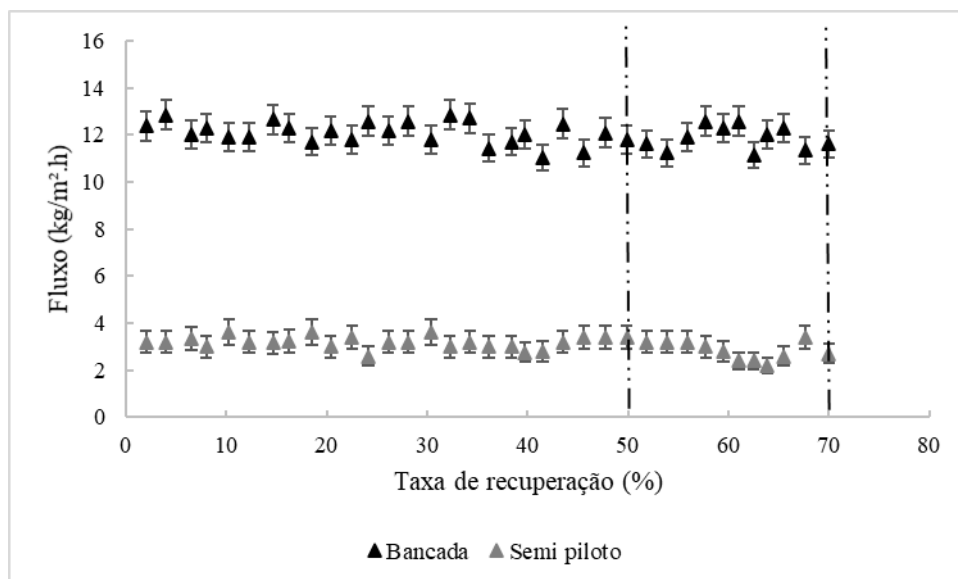


Figura 2: Fluxo do permeado em função da taxa recuperação para os testes em escala de bancada e semi piloto.

Na Figura 3, observa-se os resultados da remoção de BPA da água superficial pela tecnologia DM em ambas as escalas, apresentando uma eficiência superior a 90% em todas as taxas de recuperação de permeado estudadas. Além disso, é apresentado a distribuição de massa do poluente nas diferentes correntes geradas no processo. No sistema de bancada não foram observadas perdas do BPA, enquanto no sistema piloto houve perdas do composto e maior passagem para a corrente de permeado.

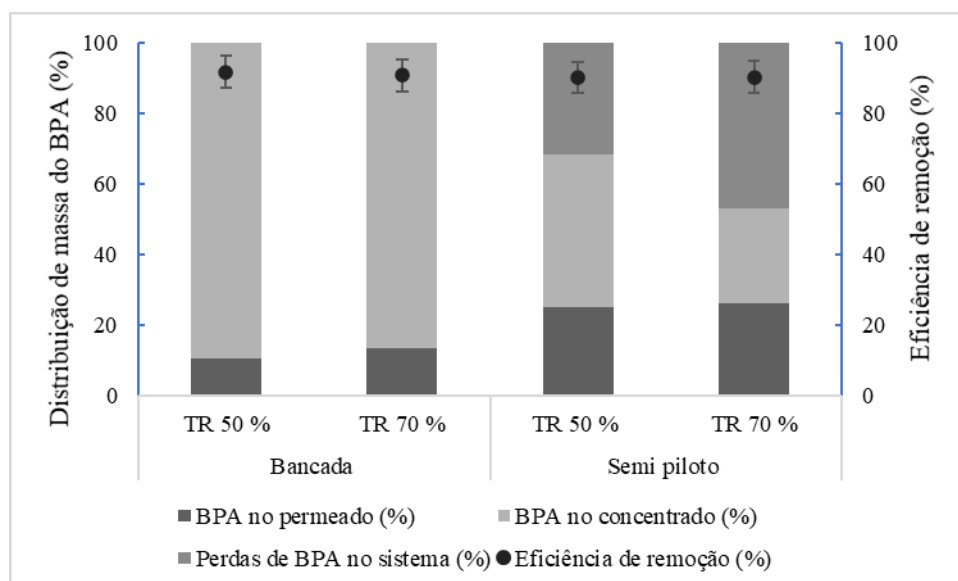


Figura 3: Distribuição de massa do BPA nas correntes produzidas na DMCD e eficiência de remoção do processo.

Qualidade da água superficial e do permeado gerado

As características da água bruta do rio das Velhas utilizada na alimentação do sistema DMCD estão descritas na Tabela 1 assim como dos permeados dos testes realizados. Ressalta-se a alta remoção (<80%) dos parâmetros físico-químicos da água bruta em todas as condições de teste avaliadas.

Tabela 1: Caracterização físico-química da água bruta e dos permeados.

Parâmetro	Rio das Velhas	Bancada		Piloto	
		Permeado TR 50%	Permeado TR 70%	Permeado TR 50%	Permeado TR 70%
pH	6,2	6,1	6,4	5,7	5,8
Cor aparente (mg Pt-Co L ⁻¹)	74	< l.d.*	< l.d.	< l.d.	< l.d.
Remoção (%)	-	100	100	100	100
SST (mg L ⁻¹)	16,0	< l.d.	< l.d.	< l.d.	2,7
Remoção (%)	-	100	100	100	83
NT (mg L ⁻¹)	1,5	0,3	0,3	0,2	0,3
Remoção (%)	-	81	83	86	83
Condutividade (µS cm ⁻²)	121,3	5,4	7,3	2,8	2,5
Remoção (%)	-	94	92	98	97
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	29,1	3,1	4,6	2,1	2,1
Remoção (%)	-	89	84	98	98

*limite de detecção

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Como esperado, o fluxo de permeado em escala de bancada foi significativamente superior ao fluxo do módulo de membrana na unidade semi piloto, visto que os efeitos da polarização da temperatura e da concentração aumentam em escalas maiores e, conseqüentemente, afetam o fluxo de permeado (EYKENS et al., 2017). Em geral, os sistemas MD de grande escala são projetados para serem eficientes em termos energéticos, eles têm um fluxo mais baixo e uma diferença de temperatura menor através da membrana em comparação com sistemas de escala de bancada para maximizar a produção de água por entrada de energia. O fluxo de água tipicamente mais baixo de MD em escala real está associado à maior área de membrana que leva a um aumento na produção de água que causa perda de calor associada ao calor latente de evaporação no fluxo de condensado, levando a uma menor diferença da temperatura através da membrana (SWAMINATHAN et al., 2018; HARDIKAR et al., 2022). Além disso, em escalas maiores, foi reportado por Hitsov et al. (2017), que a diferença de pressão hidrostática aplicada sobre a membrana em DMCD, devido às taxas de fluxo em contracorrente, pode causar compactação da membrana em até 30% no regime operacional do módulo. Essa compactação também aumenta a perda de calor através da membrana e reduz o fluxo. Com isso, todos esses fatores associados foram responsáveis por essa diminuição significativa do fluxo de permeado. Porém, ressalta-se que o valor médio do fluxo em escala semi piloto alcançado nos experimentos (3,1 kg/m².h) foi superior à média de outra unidade DMCD piloto relatada na literatura (2,09 kg/m².h) trabalhando em condições operacionais semelhantes (EYKENS et al., 2017).

As aplicações com DM têm apresentado resultados interessantes para a remoção de substâncias voláteis e semivoláteis (pKh<9), como o BPA (pKh=8,66) (RAMOS et al., 2022), embora seja uma tecnologia focado na retenção de compostos não voláteis (teórica de 100% de remoção). Com isso, nota-se uma alta remoção desse

composto em todas as condições estudadas (<90%), comprovando a robustez do sistema na retenção do poluente perigoso, que coloca em risco a saúde humana quando presente na água potável. Como observado, as perdas e a passagem do composto para o permeado nos sistemas avaliados podem estar associadas à hidrofobicidade do fenol ($\log D=3,63$), que devido ao processo de afinidade com a superfície da membrana hidrofóbica (adsorção-dessorção) ou passagem por poros úmidos permitiu a distribuição de massa apresentada. Com relação a qualidade físico-química dos permeados gerados comparado com a água bruta do rio, nota-se a rejeição da membrana acima de 80% para todos os parâmetros nas duas condições de recuperação de permeado (50 e 70%) na escala de bancada e semi piloto. Com isso, os padrões brasileiros e da OMS para água potável podem ser atingidos.

CONCLUSÕES

Com o escalonamento do sistema, ocorreu uma diminuição drástica do fluxo de permeado, provavelmente devido aos efeitos da polarização por temperatura e concentração e a compactação da membrana no módulo semi piloto. Porém, o aumento da recuperação de permeado de 50 para 70% não afetou significativamente o fluxo em ambas as escalas de operação do sistema DM.

Em termos de eficiência de remoção, o BPA não sofreu alteração com o escalonamento tendo uma média de remoção de 90,8% nas condições estudadas. A distribuição de massa do BPA nos sistemas foi associada a hidrofobicidade do composto, que devido a afinidade com a membrana hidrofóbica pode ter permitido a passagem para o lado do permeado e as perdas. Ressalta-se, que as observações realizadas enfatizam a importância de se ter cuidado ao traduzir experimentos em escala de laboratório para escala maiores, como piloto e real. Em geral, combinando resultados de laboratório e piloto, configurações ideais e condições de processo podem ser melhor determinadas para cada aplicação.

A qualidade físico-química do permeado gerado nas diferentes escalas do sistema e frações de recuperação de permeado não sofreu alterações significativas, sendo permitido atingir os padrões para qualidade de água potável. Observe que o consumo de água destilada não causa danos à saúde humana e, se necessário, pode ser feita a adição de sais. A água gerada na DM é uma das opções mais seguras, visto a recorrente presença de produtos químicos nocivos reportados na literatura presente nas águas disponíveis para o consumo humano.

Sendo assim, a DM foi validada como uma tecnologia alternativa a ser considerada na remoção do BPA e tratamento de água. Para uma análise mais completa do escalonamento do sistema DM é sugerido que em trabalhos futuros sejam feitas análises da eficiência energética, térmica e do volume/tempo de recuperação de permeado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 535 (2017), 89–93.
2. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC, 22nd edition, 2012.
3. ARNOLD, S.M.; CLARK, K.E.; STAPLES, C.A.; KLECKA, G.M.; DIMOND, S.S.; CASPERS, N.; HENTGES, S.G. Relevance of drinking water as a source of human exposure to bisphenol A. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 23 (2013), 137-144.
4. DAVEY, C.J.; LIU, P.; KAMRANVAND, F.; WILLIAMS, L.; JIANG, Y.; PARKER, A.; TYRREL, S.; MCADAM, E.J. Membrane distillation for concentrated blackwater: Influence of configuration (air gap, direct contact, vacuum) on selectivity and water productivity. *Separation and Purification Technology*, 263 (2021), 118390.
5. EC. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the Quality of Water Intended for Human Consumption (Recast) COM/2017/0753 final–2017/0332 (COD), 2018.
6. ECHA. Bisphenol A. Report of the European Chemicals Agency. Helsinque, 2018, Finland. <<https://echa.europa.eu/hot-topics/bisphenol-a>>

7. EYKENS, L.; HITSOV, I.; DE SITTER, K.; DOTREMONT, C.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B. Direct contact and air gap membrane distillation: Differences and similarities between lab and pilot scale. *Desalination*, 422 (2017), 91–100.
8. HARDIKAR, M.; MARQUEZ, I.; PHAKDON, T.; SÁEZ, E.; ACHILLI, A. Scale-up of membrane distillation systems using bench-scale data. *Desalination*, 530 (2022), 115654.
9. HITSOV, I.; EYKENS, L.; SCHEPPER, W. DE; SITTER, K. DE; DOTREMONT, C.; NOPENS, I. Fullscale direct contact membrane distillation (DCMD) model including membrane compaction effects. *J. Membr. Sci.*, 524 (2017), 245–256.
10. KHALIDKHANZADA, N.; FARID, M. U.; KHARRAZ, J. A.; CHOI, J.; TANG, C. Y.; NGHIEM, L. D.; JANG, A.; AN, A. K. Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review. *Journal of Membrane Science*, 598 (2020), 117672.
11. LASSOUANE, F.; AÏT-AMAR, HAMID; RODRIGUEZ-COUTO, SUSANA. High BPA removal by immobilized crude laccase in a batch fluidized bed bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 184 (2022), 108489.
12. RAMOS, R. L.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, A. V.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S. Phenolic compounds seasonal occurrence and risk assessment in surface and treated waters in Minas Gerais-Brazil. *Environ Pollut.*, 268 (2021), 115782.
13. RAMOS, R. L.; LEBRON, Y. A. R.; MOREIRA, V. R.; MARTINS, M. F.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C.S. Direct contact membrane distillation as an approach for water treatment with phenolic compounds. *Journal of Environmental Management*, 303 (2022), 114117.
14. SWAMINATHAN, J.; CHUNG, H. W.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD, J. H. Energy efficiency of membrane distillation up to high salinity: Evaluating critical system size and optimal membrane thickness. *Applied Energy*, 211 (2018), 715–734.