

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

**AVALIAÇÃO OPERACIONAL E REMOÇÃO DE
BISFENOL-A NO TRATAMENTO DE ÁGUA POR
DIFERENTES TIPOS DE MEMBRANAS: AVALIAÇÃO EM
ESCALA PILOTO**

CLAUDIA PATRICIA PEREIRA SIMÕES

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

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

BRASÍLIA/DF: ABRIL/2016

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

**AValiação OPERACIONAL E REMOÇÃO DE BISFENOL-A NO
TRATAMENTO DE ÁGUA POR DIFERENTES TIPOS DE
MEMBRANAS: AVALIAÇÃO EM ESCALA PILOTO**

CLAUDIA PATRICIA PEREIRA SIMÕES

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

APROVADA POR:



PROFa. CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO, PhD (ENC/UnB)
(ORIENTADORA)



PROFa. YOVANKA PÉREZ GINORIS, DSc (ENC/UnB)
(EXAMINADORA INTERNA)



PROF. VALTER LÚCIO DE PÁDUA, DSc (DESA-UFMG)
(EXAMINADOR EXTERNO)

BRASÍLIA/DF, 11 DE ABRIL DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

SIMÕES, CLAUDIA PATRICIA PEREIRA

Avaliação operacional e remoção de bisfenol-A no tratamento de água por diferentes tipos de membranas: avaliação em escala piloto.

xix, 183p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2013).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

1 – Tratamento de água

2 – Ultrafiltração

3 – Osmose Inversa

4 – Nanofiltração

5 – Bisfenol-A

6 – lago Paranoá

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SIMÕES, C. P.P. (2016). Avaliação operacional e remoção de bisfenol-A no tratamento de água por diferentes tipos de membranas: avaliação em escala piloto. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH. DM-181/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 183p..

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Claudia Patricia Pereira Simões

TÍTULO: Avaliação operacional e remoção de bisfenol-A no tratamento de água por diferentes tipos de membranas: avaliação em escala piloto.

GRAU: Mestre

ANO: 2016

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

Claudia Patricia Pereira Simões

claudiasimoes@yahoo.com.br

*Ao meu amado marido Vandeir, pelo apoio e paciência,
e por nunca me deixar desistir. Esta conquista também é sua.*

*Em especial à minha florzinha Alice, alegria da minha vida.
Nasceu e cresceu com este trabalho, e hoje comemora comigo
a realização de mais esse sonho.*

*Aos meus pais, Saul e Hermínia, por ser meu exemplo de força,
coragem e determinação durante toda a vida.*

As minhas irmãs, Sandra e Paula, por todo amor, carinho e apoio.

AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus, por ter me dado forças e inspiração para a conclusão deste trabalho. Obrigada pai, pela saúde e fé, que se renova a cada dia iluminando meus passos nessa caminhada.

Ao meu marido, Vandeir, um pedido de desculpas por minha ausência, e um sincero agradecimento por todo apoio, incentivo, carinho, companheirismo e amor. Obrigada, por conduzir nossa família com todo amor e dedicação na minha ausência.

Aos meus pais, Saul e Hermínia, que há alguns anos atravessaram o oceano em busca de novos ideais, vivendo sempre com muita coragem, determinação e honestidade. Com quem aprendi desde cedo o valor dos estudos.

Aos meus sogros e cunhada, pelos cuidados com a minha filha Alice, em especial a minha sogra que deixou sua casa em Minas Gerais, por meses, para se dedicar aos cuidados com a pequena Alice para que eu pudesse iniciar os experimentos desta dissertação.

Às minhas irmãs Sandra e Paula, por cuidar de nossos pais com tanto amor.

À professora Cristina Brandão, que com muita paciência e sabedoria, dividiu parte do seu tempo comigo e me ajudou a conduzir este trabalho. Sempre trabalhando com muita honestidade e compromisso com a sociedade, não só colaborou com meu desenvolvimento profissional, mas principalmente, o meu crescimento pessoal. Obrigada pela orientação nesta dissertação, e principalmente, por sua amizade. A todos os professores do PTARH pelos conhecimentos transmitidos e contribuições para o meu crescimento científico e profissional.

Agradecimento ao amigo Arthur, por todas as discussões, apoio na montagem das instalações piloto utilizadas nesta dissertação e pelos ensinamentos no HPLC, e principalmente, pela agradável companhia. Agradeço também aos alunos da graduação em engenharia ambiental Marcelo, Matheus e Alice, pelo apoio na realização dos experimentos.

À ex-superintendente de produção de água da Caesb, Tânia Baylão, que confiou no meu potencial e permitiu a realização deste trabalho, pela sensibilidade e apoio irrestrito.

Aos colegas da PPAN e PPAC, pelo apoio no andamento dos trabalhos durante os períodos em que me ausentei para dedicar ao mestrado e, principalmente, pela amizade, carinho e por tornar a pesada rotina de trabalhar e estudar mais agradável e feliz, obrigada pessoal.

À Caesb e UnB pela oportunidade concedida e pela disponibilização de toda estrutura necessária para realização dos experimentos.

Agradeço aos colegas do Laboratório Central da Caesb pelas análises realizadas, em especial as amigas e Cinthia e Cristine, pela parceria, apoio e incentivo. À PRE, em especial ao amigo Fuad, pelo apoio junto às empresas Dow Chemical Company[®] e Kuraray CO., LTD. Aos colegas da POE, que permitiram a instalação das unidades de UF e OI nas dependências da ETE Norte, além do apoio das equipes da unidade. Às equipes da PMI e PGOM pelo suporte e intervenções nas instalações piloto. Da mesma forma, agradeço a outras áreas da Caesb, pelas colaborações efetuadas. Vocês foram atores importantes para a construção deste trabalho.

Aos colegas do PTARH que de alguma forma fizeram parte desta história. Em especial as amigas Rovená e Érica, companheiras de muitas horas de estudo, angústias e alegrias. É impossível pensar no mestrado sem me lembrar de vocês com muito carinho. E obrigada à Dona Virginia, mãe da Rovená, pela paciência e pelas comidinhas maravilhosas.

Aos companheiros de laboratório Carla (minha socorrista), Sara, Marcilene, Junior e Boy pela atenção, conselhos, incentivo e apoio.

As empresas Dow Chemical Company[®], Kuraray CO., LTD e Amana Ambiental, que disponibilizaram as unidades piloto e membranas utilizadas neste trabalho, além do apoio técnico e operacional.

Enfim, a todos que, de alguma forma, torceram pelo sucesso e acreditaram no trabalho proposto.

RESUMO

AVALIAÇÃO OPERACIONAL E REMOÇÃO DE BISFENOL-A NO TRATAMENTO DE ÁGUA POR DIFERENTES TIPOS DE MEMBRANAS: AVALIAÇÃO EM ESCALA PILOTO

Autora: Claudia Patricia Pereira Simões

Orientadora: Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Os problemas de qualidade e disponibilidade de água nos grandes centros urbanos são crescentes e demandam soluções preventivas e corretivas. Com relação à segurança da qualidade da água de consumo humano, um dos desafios é a remoção de microcontaminantes e patógenos emergentes e os processos de separação por membranas (PSM) têm se mostrado como uma opção promissora. As membranas de ultrafiltração (UF) são empregadas na remoção de material em suspensão e patógenos, e as de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) são utilizadas na remoção de substâncias dissolvidas, entre elas o bisfenol-A (BFA). No presente trabalho foi avaliado, em escala piloto, o tratamento de água por três tipos de PSM, considerando o desempenho operacional, a rejeição de BFA e de outros contaminantes físico-químicos e microbiológicos. Foram utilizadas quatro membranas distintas, sendo: uma de UF (GS-5101U-S4); duas de NF (NF270 e NF90); e uma de OI (TW30). A UF foi empregada no tratamento da água do lago Paranoá e o seu permeado utilizado para alimentar a OI, enquanto as membranas de NF foram alimentadas com o efluente dos filtros ETA Brasília (DF). Tanto no caso da OI, como das NF, a água de alimentação foi enriquecida com bisfenol-A. A UF apresentou elevados valores de rejeição de turbidez (92%), coliformes (100%) e clorofila-a (97%) para valores iniciais de, respectivamente, 5,6UT, >24.196NNP/100mL e 3,9µg/L. Nas condições definidas como padrão o fluxo de permeado (J_p) médio da UF foi de 62L/(h.m²), a pressão transmembrana (PTM) média foi de 37,8kPa e a recuperação média foi de 96,1%. O aumento do tempo entre limpeza, do J_p e a adoção de etapa de coagulação influenciaram negativamente o desempenho operacional da UF. Entre as membranas de alta pressão estudadas, a NF90 apresentou melhor desempenho operacional, com J_p médio de 39,4L/(h.m²) e recuperação média de 22%. A membrana NF270 apresentou J_p médio de 8,7L/(h.m²) e recuperação média de cerca de 5%, e no caso da membrana de OI o J_p médio foi de 17,2L/(h.m²) e a recuperação média 8%. A rejeição de BFA pelas membranas TW30 e NF90 foi praticamente 100%, enquanto, a membrana NF270 apresentou rejeição entre 43 e 54%. Por outro lado, a rejeição de BFA pela membrana de UF foi praticamente inexistente.

ABSTRACT

OPERATIONAL EVALUATION AND RETENTION OF BISPHENOL-A APPLIED TO WATER TREATMENT: A PILOT SCALE STUDY USING DIFFERENT MEMBRANE TYPES.

Author: Claudia Patricia Pereira Simões

Supervisor: Cristina Celia Silveira Brandão

Environmental Technology and Water Resources Post-Graduation Program

Water quality and availability in urban areas is a matter of growing concern and claim for preventive e corrective solutions. Regarding the safety of drinking water, one of the challenges is the removal of emerging micropollutants and pathogens and membrane separation processes (MSP) are promising technologies. Ultrafiltration membranes (UF) are mainly applied for the removal of suspended solids and pathogens, while nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) are recommended for the retention of dissolved substances, bisphenol-A (BPA) amongst them. In this study it was evaluated, in pilot scale, the capabilities of three types of MSP in treating water, considering their operational performance, BPA rejection, as well as the rejection of other physicochemical and microbiological contaminants. Four membranes were evaluated: one UF membrane (GS-5101U-S4), two NF membranes (NF270 and NF90) and one RO membrane (TW30). The UF membrane was fed with Paranoá lake water, and the UF permeate was used to feed the pilot RO system. The filtrated water from a local water treatment plant (ETA Brasilia, DF) was used as raw water for the NF membranes pilot plant. The feed water of both RO and NF membranes was spiked with bisphenol-A. High rejection of turbidity (92%), chlorophyll-a (97%) and coliforms (100%) was obtained when UF was evaluated, for initial values of, respectively, 5.6NTU, >24,196NNP/100mL e 3.9µg/L. For the standard operation conditions, UF permeate flux was 62 L/(h.m²), transmembrane pressure (TMP) was 37.8kPa and average recovery was 96%. The adoption of chemical coagulation step prior to UF and the increase of cleaning intervals or permeate fluxes, resulted in adverse influence on UF operational performance. The NF90 membrane showed the best overall performance amongst the high pressure membranes. NF90 average permeate flux was 39.4L/(h.m²), while NF270 and TW30 were, respectively, 8.7 and 17.2 L/(h.m²). Average recoveries were 22%, 5% and 8% for NF90, NF270 and TW30, respectively. Both NF90 and TW30 (tighter membranes) provided BPA rejections, around 100%, while the NF270 membrane (looser membrane) showed BPA rejection between 43 and 54%. There was no detectable BPA rejection by the UF membrane whatsoever.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - OBJETIVOS.....	3
2.1 - Objetivo geral.....	3
2.2 - Objetivos específicos.....	3
3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 - Perturbadores endócrinos	4
3.1.1 - Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos, efeitos e ocorrência	6
3.1.2 - Bisfenol-A	10
3.2 - Processo de separação por membranas (PSM).....	15
3.2.1 - Classificação das membranas	18
3.2.1.1 - Configuração hidráulica	18
3.2.1.2 - Configuração dos módulos e modo de operação.....	19
3.2.1.3 - Estrutura física das membranas	21
3.2.1.4 - Hidrofobicidade das membranas	22
3.2.2 - Membranas que utilizam gradiente de pressão como força motriz	23
3.3 - Parâmetros básicos de projeto e operação dos processos de separação por membranas.....	29
3.3.1 - Fluxo de permeado, recuperação e rejeição	29
3.3.2 - Pressão transmembrana	31
3.3.3 - Normalização dos dados.....	33
3.3.4 - Permeabilidade hidráulica	36
3.4 - Obstrução e limpeza das membranas	37
3.5 - Desempenho operacional dos processos de separação por membranas – fluxo de permeado, recuperação e pressão transmembrana.....	43
3.6 - Rejeição a substâncias químicas e microbiológicas por processos de separação por membranas.....	49
3.7 - Rejeição de bisfenol-A por processos de separação por membranas.....	60
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1 - Instalação piloto	70
4.1.1 - Instalação piloto de ultrafiltração	70
4.1.2 - Instalação piloto de osmose inversa e nanofiltração	75
4.1.3 - Características das membranas.....	78

4.2 - Desenvolvimento experimental.....	81
4.2.1 - Rotina experimental do Grupo I.....	81
4.2.2 - Rotina experimental dos Grupos II e III.....	87
4.2.3 - Rotina experimental da limpeza química das membranas de NF	90
4.2.4 - Rotina experimental dos ensaios de permeabilidade.....	90
4.3 - Metodologias analíticas.....	91
5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	95
5.1 - Resultados do Grupo I.....	95
5.1.1 - Caracterização da água do lago Paranoá	95
5.1.2 - Desempenho operacional da membrana de ultrafiltração	96
5.1.2.1 - Fluxo de permeado e pressão transmembrana	96
5.1.2.2 – Recuperação	102
5.1.3 - Rejeição de BFA pela membrana de UF.....	105
5.1.4 - Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos pela membrana de ultrafiltração.....	106
5.1.5 - Desempenho operacional da membrana de osmose inversa	111
5.1.5.1 – Fluxo de permeado e pressão transmembrana.....	111
5.1.5.2 – Recuperação.....	113
5.1.6 - Rejeição de BFA pela membrana de OI.....	114
5.2 - Resultados do Grupo II.....	115
5.2.1 - Caracterização do efluente dos filtros da ETA Brasília	115
5.2.2 - Desempenho operacional da membrana de nanofiltração NF270.....	118
5.2.2.1 - Pressões de trabalho	118
5.2.2.2 - Fluxo de permeado e recuperação.....	121
5.2.3 - Rejeição de BFA pela membrana de nanofiltração NF270.....	123
5.2.4 - Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos pela membrana de nanofiltração NF270.....	124
5.3 - Resultados do Grupo III	126
5.3.1 - Desempenho operacional da membrana de nanofiltração NF90.....	126
5.3.1.1 - Pressões de trabalho	126
5.3.1.2 - Fluxo de permeado e recuperação.....	130
5.3.2 - Rejeição de BFA pela membrana de nanofiltração NF90.....	133
5.3.3 - Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos pela membrana de nanofiltração NF90.....	134

5.4 - Comparativo entre os resultados obtidos para as membranas de alta pressão - osmose inversa e nanofiltração.....	138
6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
APÊNDICES	154
APÊNDICE A – Procedimento de limpeza química adotado nos Grupo II e III	155
APÊNDICE B – Dados relativos aos experimentos do Grupo I	156
APÊNDICE C - Dados relativos aos experimentos do Grupo II.....	168
APÊNDICE D - Dados relativos aos experimentos do Grupo III	174

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos (modificado - Nogueira, 2003).....	7
Figura 3.2 – Concentração média de Bisfenol-A no lago Paranoá no período de seca e no período chuvoso (Caesb, 2015)	14
Figura 3.3 – Esquema simplificado do funcionamento de uma membrana (modificada – Mulder, 1991).....	16
Figura 3.4 – Configuração hidráulica dos processos de separação por membranas.....	19
Figura 3.5 – (a) Esquema da membrana de fibra oca tradicional; (b) Esquema da membrana de fibra oca com uma das extremidades livre.....	20
Figura 3.6 – (a) Esquema da membrana em espiral, (b) e (c) Extremidades do módulo, e (d) Módulo de membrana em espiral. (Peig, 2013, modificado)	21
Figura 3.7 – Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas (Habert <i>et al.</i> , 2006).....	22
Figura 3.8 – Representação do ângulo de contato utilizado para verificar a hidrofobicidade das membranas (Mierzwa, 2010)	23
Figura 3.9 – Rejeição de íons e matéria orgânica por uma membrana de osmose inversa (BW30) e uma de nanofiltração (NF270) (Shen <i>et al.</i> 2015, modificado).....	28
Figura 3.10 – Estrutura característica de vasos de pressão adotados em nanofiltração e osmose inversa, com 6 elementos de membrana em série (Peig, 2013, modificado) .	30
Figura 3.11 – Exemplos de arranjos para os vasos de pressão: (a) Simples estágio e (b) Múltiplos estágios (Peig, 2013, modificado).....	30
Figura 3.12 – Variação esquemática no fluxo de permeado com o tempo de operação ocasionada pela polarização de concentração e <i>fouling</i> (Harber <i>et al.</i> , 2006).....	38
Figura 3.13 – Monitoramento do fluxo de permeado com representação dos ciclos de lavagem e restauração do fluxo (FILMTEC™, 2015a).....	39
Figura 3.14 – (a) Retrolavagem com ar injetado pelo canal de permeado (Schneider e Tsutiya, 2001); (b) Retrolavagem com ar injetado pela alimentação (Kuraray, 2015)	40
Figura 4.1 – Esquema dos experimentos dos Grupos I, II e III.....	68
Figura 4.2 – (a) Ponto de captação no lago Paranoá (Google, 2015); (b) Trecho de adução e local onde foram instaladas as unidades pilotos de UF e OI (Google, 2015)	69
Figura 4.3 – Visão geral da ETA Brasília (Google, 2015).....	70

Figura 4.4 – Fluxograma da instalação piloto de UF	71
Figura 4.5 – Instalação piloto de UF, com indicação dos principais componentes.....	71
Figura 4.6 – (a) Tanque de água bruta e seus componentes; (b) Sistema da armazenagem e dosagem de produtos químicos	72
Figura 4.7 – Painel de controle do sistema de água bruta	73
Figura 4.8 – Tela de interface do sistema supervisorio.	75
Figura 4.9 – (a) Fluxograma da instalação piloto de OI; (b) Imagem da instalação piloto de OI.....	76
Figura 4.10 – (a) Fluxograma da instalação piloto de NF; (b) Imagem da instalação piloto de NF	76
Figura 4.11 – Visão geral instalação piloto de OI e NF, com indicação dos principais componentes	77
Figura 4.12 – Esquema experimental do Grupo I – Membrana de ultrafiltração GS-5101U-S4 e membrana de osmose inversa TW30.....	82
Figura 4.13 – Esquema de operação da instalação piloto de UF (Modificado - Kuraray, 2015).....	85
Figura 4.14 – Esquema experimental do Grupo II – Membrana de nanofiltração NF270..	87
Figura 4.15 – Esquema experimental do Grupo III – Membrana de nanofiltração NF90...	88
Figura 4.16 – Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência utilizada nas análises de BFA.	93
Figura 5.1 – Pressão transmembrana e fluxo de permeado normalizados a 20°C e turbidez da água bruta obtidos na condição padrão de operação da UF - Fase 1.....	97
Figura 5.2 – Pressão transmembrana e fluxo de permeado normalizados a 20°C e turbidez da água bruta obtidos para diferentes condição operacionais – Fases 1, 2 e 3 (condição operacional modificada realçada).....	99
Figura 5.3 – Recuperação média e desvio padrão para cada Fase dos experimentos com a membrana de UF	103
Figura 5.4 – Avaliação da rejeição de Bisfenol-A pela a membrana de UF	105
Figura 5.5 – Turbidez da água bruta e permeado e rejeição da membrana de UF	106
Figura 5.6 – Turbidez do permeado obtida para as seguintes condições operacionais: padrão; variação do tempo de operação entre limpezas; fluxo de permeado; condições de limpeza e pré-oxidação e coagulação	107
Figura 5.7 – Resultado das análises de THM nas amostras de permeado e de carbono orgânico dissolvido nas amostras de água bruta.....	110

Figura 5.8 – Pressões de trabalho ao longo dos experimentos com a membrana de OI...	111
Figura 5.9 – Fluxo de permeado e PTM para os experimentos com a membrana de OI ..	112
Figura 5.10– Recuperação ao longo dos experimentos com a membrana de OI.....	113
Figura 5.11 – Rejeição de bisfenol-A pela membrana de OI	114
Figura 5.12 – Pressões de trabalho ao longo dos experimentos para a membrana de nanofiltração NF270	119
Figura 5.13 – (a) Relação entre a pressão transmembrana (PTM) e o fluxo de permeado normalizado a 25°C para a membrana de nanofiltração NF270, antes e depois do conjunto de experimentos; (b) Valores de permeabilidade hidráulica para a membrana NF270	120
Figura 5.14 – Fluxo de permeado e PTM para os experimentos com a membrana de nanofiltração NF270	121
Figura 5.15 – Recuperação obtida ao logo dos experimentos com a membrana NF270 ..	122
Figura 5.16 - Rejeição de bisfenol-A pela membrana de nanofiltração NF270	123
Figura 5.17 – Pressões de trabalho ao logo dos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90	127
Figura 5.18 – Pressão transmembrana normalizada a 25°C para todos os experimentos com a membrana NF90	128
Figura 5.19 – Relação entre a pressão transmembrana (PTM) e o fluxo de permeado normalizado a 25°C para a membrana de nanofiltração NF90	129
Figura 5.20 – Fluxos de permeado, fluxo de permeado normalizado a 25° C, fluxo específico normalizado e pressão transmembrana para os experimentos com a membrana NF90	131
Figura 5.21 – Recuperação obtida ao logo dos experimentos com a membrana NF90	132
Figura 5.22 – Avaliação da rejeição de bisfenol-A pela membrana NF90.....	133
Figura 5.23 – Média dos resultados das análises de condutividade realizadas durante os experimentos com a membrana NF90	136
Figura 5.24 – Resultados das análises de ABS UV ₂₅₄ realizadas durante os experimentos com a membrana NF90.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Exemplos de estudos sobre os efeitos dos perturbadores endócrinos em diferentes espécies.	8
Tabela 3.2 – Propriedades físico-químicas do BFA (Staples <i>et al</i> , 1998 ^a ; Nghiem <i>et al.</i> , 2008 ^b ; BRASIL, 2008 ^c)	11
Tabela 3.3 – Concentrações de BFA em corpos hídricos de diferentes países	14
Tabela 3.4 – Caracterização do processo de separação por membranas pela força motriz (Bergman, 2004; Duranceau, 2011).	23
Tabela 3.5 – Potencial de remoção de substâncias, tamanho de poros e pressão em função do PSM (Habert <i>et al.</i> 2006; Mierzwa, 2006).	24
Tabela 3.6 – Faixa de pressão de operação de sistemas de OI para tratamento de água com diferentes níveis de salinidade (Schneider e Tsutiya, 2001).	26
Tabela 3.7 – Valores típicos de permeabilidade hidráulica (Mulder, 1991).	37
Tabela 3.8 – Produtos químicos e concentrações comumente utilizados na limpeza de membranas e suas ações de limpeza Chen <i>et al</i> (2004).....	42
Tabela 3.9 – Desempenho operacional dos processos de separação por membranas	44
Tabela 3.10 – Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos em membranas de ultrafiltração.....	50
Tabela 3.11 – Remoção de parâmetros físico-químicos e microbiológicos por osmose inversa e nanofiltração.....	54
Tabela 3.12 – Remoção de bisfenol-A por processos de separação por membranas	62
Tabela 4.1 – Principais características da membrana de UF, modelo GS-5101U-S4 (Kuraray CO. LTD. 2015)	79
Tabela 4.2 – Principais características das membranas NF270, NF 90 e TW30.....	80
Tabela 4.3 – Condições operacionais avaliadas na instalação piloto de ultrafiltração	83
Tabela 4.4 – Parâmetros e frequência de monitoramento dos Grupos II e III.....	89
Tabela 4.5 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos monitorados, métodos e instrumentos utilizados	92
Tabela 4.6 – Condições das análises utilizadas na etapa de cromatografia líquida. (modificada - Schleicher (2013)	93
Tabela 5.1 – Caracterização da água do lago Paranoá	96
Tabela 5.2 – Número de amostragens e percentual com turbidez menor que 0,5UT por	

condição operacional	107
Tabela 5.3 – Resumo dos resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para a membrana de UF	109
Tabela 5.4 – Caracterização da água bruta que alimentava a ETA Brasília.....	116
Tabela 5.5 – Caracterização do efluente dos filtros da ETA Brasília.....	117
Tabela 5.6 – Resultado das análises físico-químicas e microbiológicas realizadas para a membrana de nanofiltração NF270	125
Tabela 5.7 – Equação da reta, coeficiente de correlação linear e a permeabilidade hidráulica para os ensaios com a membrana NF90	129
Tabela 5.8 – Valores máximos, mínimos e médios de pH obtidos durante os experimentos com a membrana NF90.....	134
Tabela 5.9 – Resumo dos resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para a membrana de nanofiltração NF90.....	135
Tabela 5.10 – Resumo dos resultados obtidos pelas membranas de alta pressão	138

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1.....	16
Equação 3.2.....	17
Equação 3.3.....	29
Equação 3.4.....	31
Equação 3.5.....	31
Equação 3.6.....	32
Equação 3.7.....	33
Equação 3.8.....	34
Equação 3.9.....	34
Equação 3.10.....	34
Equação 3.11.....	35
Equação 3.12.....	35
Equação 3.13.....	35
Equação 3.14.....	36
Equação 3.15.....	36
Equação 3.16.....	36

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

μg – Micrograma

μm – Micrômetro

AHA – Ácidos haloacéticos

AB – Água Bruta

ABS UV_{254} – Absorbância de luz ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm

BFA – Bisfenol-A

C – Concentrado

Caesb – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

CL/EM-EM – Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massas Tandem

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CMB – Conjunto Motor Bomba

Da – Dalton (unidade de massa atômica)

DDT – 2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano

DDE – 2,2 bis-p-clorofenil-1,1-dicloroetileno

DEET – N, N-dietil-meta-toluamida

DF – Distrito Federal

E. coli – *Escherichia coli*

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

ETA – Estação de Tratamento de Água

EUA – Estados Unidos da América

[F] – Dimensão de força

g – Grama

h – Hora

L – Litro

[L] – Dimensão de Comprimento

[L²] – Dimensão de área

[L³] – Dimensão de volume

LSA – Laboratório de Saneamento Ambiental

LCC – Laboratório Central da Caesb

LME – Limite de Migração Específico

Lp – Permeabilidade Hidráulica

[M] – Dimensão de massa
m – Metro
 m^2 – Metro quadrado
 m^3 – Metro cúbico
mg – Miligrama
mL – Mililitro
MF – Microfiltração
MO – Matéria Orgânica
MON – Matéria Orgânica Natural
MWCO – Massa molecular de corte
NF – Nanofiltração
NT – Nitrogênio Total
OI – Osmose Inversa
OMS – Organização Mundial da Saúde
P – Permeado
PAC – Cloreto de polialumínio
PC – Polarização de Concentração
pH – Potencial Hidrogeniônico
POA – Processos Oxidativos Avançados
PSF – Polissulfona
PSM – Processos de Separação por Membranas
PTM – Pressão Transmembrana
PVDF – Fluoreto de polivinilideno
SM-22 – Standard Methods, 22ª Edição (APHA, AWWA, WEF, 2012)
STD – Sólidos Totais Dissolvidos
[T] – Dimensão de tempo
TBT – tributilestanho
THM – Trihalometanos
TPT – trifenilestanho
UF – Ultrafiltração
UnB – Universidade de Brasília
USEPA – United States Environmental Protection Agency
VTG – Vitelogenina
ZRP – Zona Radiata

1 - INTRODUÇÃO

Os problemas de qualidade e disponibilidade de água nos grandes centros urbanos se mostram como um dos desafios crescentes a serem enfrentados no presente e nas próximas décadas. O crescimento desordenado dos centros urbanos, os resíduos gerados nas atividades domésticas e industriais, o descompasso entre crescimento populacional e investimentos na infraestrutura de saneamento, são componentes desse problema e contribuem para o comprometimento da qualidade da água nos mananciais.

Entre os atuais desafios relacionados à qualidade da água pode ser destacada a questão dos microcontaminantes, que incluem substâncias que são suspeitas de alterar as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, de causar efeitos adversos à saúde de um organismo intacto, sua descendência, ou população, denominadas “perturbadores endócrinos”.

O bisfenol-A (BFA) é uma das substâncias perturbadoras do sistema endócrino de grande prevalência em águas superficiais e subterrâneas. Isto porque o bisfenol-A é um monômero amplamente usado na produção de policarbonatos plásticos, que estão presentes no cotidiano da população sob diferentes formas, como por exemplo: revestimento interior de latas e recipientes para o armazenamento de alimentos, mamadeiras, tubulações de água, no revestimento de componentes eletrônicos, corantes para tintas, como estabilizador ou antioxidante em plásticos e até mesmo como composto e selante dental.

A legislação brasileira não contempla limites de BFA para a água de consumo humano, já no caso dos alimentos a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em sua Resolução RDC 17/2008, estabelece que o Limite de Migração Específico máximo permitido para embalagens de alimentos e bebidas é de 0,6 mg/kg de alimento. Em 2012 a ANVISA também proibiu a venda de utensílios para lactentes que contenham BFA.

O tratamento convencional é uma das tecnologias mais empregadas para o tratamento de água para o consumo humano, fornecendo bons resultados em relação à remoção de material em suspensão e coloidal, patógenos e algas, porém, não é eficaz na remoção de microcontaminantes. Dessa forma, surge a necessidade do desenvolvimento de processos

avançados de tratamento de água capazes de remover de forma eficiente os micropoluentes, e que sejam economicamente viáveis.

Os processos de separação por membranas (PSM) vêm sendo estudados quanto a sua capacidade de remover microcontaminantes orgânicos, apresentando resultados promissores. O desenvolvimento de membranas mais eficientes e seletivas, com custos de aquisição e operação cada vez menores tem contribuído para a disseminação dos PSM, que também apresentam como vantagem a facilidade de implementação e ampliação.

A aplicação de membranas no tratamento de água pode ocorrer complementando ou substituindo os sistemas existentes. No entanto, a aplicação dessa tecnologia no tratamento de água para o consumo ainda é recente no Brasil e deve ser melhor estudada, a fim de se otimizar o desempenho operacional e os parâmetros de projeto. O monitoramento da qualidade da água produzida em instalações que operem de forma contínua, reproduzindo a operação real, também deve ser melhor estudado.

As membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) são recomendadas para a remoção de sólidos suspensos, patógenos, algas, entre outros, por vezes substituindo os processos tradicionais de separação sólido-líquido nas estações de tratamento de água. Já as membranas de alta pressão, NF e OI, são empregadas principalmente na remoção de contaminantes de baixo e médio peso molecular, carbono orgânico dissolvido e/ou substâncias inorgânicas dissolvidas causadoras da dureza e salinidade.

Estudos relacionados ao desempenho operacional e à remoção dos perturbadores endócrinos por meio de PSM são crescentes no âmbito internacional, particularmente nas últimas décadas, porém ainda são escassos no Brasil. Os resultados promissores obtidos internacionalmente, associados à redução da disponibilidade hídrica livre de microcontaminantes e à demanda crescente por água de abastecimento com qualidade e quantidade satisfatória, motivou o desenvolvimento deste trabalho.

O domínio do conhecimento sobre o assunto é essencial para despertar o interesse dos órgãos públicos e das empresas de saneamento do país na aplicação dessa tecnologia para o tratamento de água de abastecimento, trazendo dessa forma, novas ferramentas para a produção segura de água para o consumo humano.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

O trabalho proposto teve como objetivo geral avaliar, em escala piloto, o tratamento de água por diferentes tipos de processos de separação por membranas, osmose inversa (OI), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF), considerando o desempenho operacional, a rejeição do perturbador endócrino bisfenol-A e a rejeição de vários parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto os experimentos foram divididos em três grupos, sendo utilizadas duas instalações pilotos e quatro tipos de membranas (duas de nanofiltração, uma de osmose inversa e uma de ultrafiltração). Assim, os objetivos específicos são apresentados abaixo:

- Analisar o desempenho operacional de uma membrana de ultrafiltração (UF) no tratamento da água do lago Paranoá, sob oito diferentes condições operacionais;
- Avaliar a rejeição do BFA e de vários parâmetros físico-químicos e microbiológicos usando a membrana de UF;
- Avaliar o comportamento de uma membrana de osmose inversa (OI) no tratamento do permeado da UF, em termos operacionais e em relação à rejeição de bisfenol-A;
- Avaliar o desempenho operacional de duas membranas de nanofiltração no tratamento do efluente dos filtros da ETA Brasília, uma caracterizada como aberta, NF270, e outra como fechada, NF90;
- Avaliar a rejeição de bisfenol-A e vários parâmetros físico-químicos e microbiológicos pelas duas membranas de nanofiltração, NF270 e NF90;
- Comparar o desempenho de três tipos de PSM com relação à remoção de BFA.

Os parâmetros físico-químicos e microbiológicos analisados foram: clorofila-a; nitrogênio total; amônia, cálcio, carbono orgânico dissolvido, cloreto, dureza total, fluoreto, fosfato, magnésio, nitrato, nitrito, potássio, sódio, sulfato e coliformes totais e *E. coli*. Enquanto o desempenho operacional foi avaliado em termos de pressão transmembrana, permeabilidade hidráulica; fluxo de permeado e recuperação.

3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - PERTURBADORES ENDÓCRINOS

A Comunidade Européia define os perturbadores endócrinos como substâncias químicas (naturais, sintéticas, produtos químicos industriais ou subprodutos) presentes no meio ambiente e suspeitos de alterar as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causar efeitos adversos à saúde de um organismo intacto, sua descendência, ou população (Comissão Européia, 2007).

No Brasil, são utilizadas várias nomenclaturas para denominar essas substâncias, provavelmente em função da tradução do termo em inglês “disrupt”. Entre os termos adotados estão: “interferentes endócrinos”, “desreguladores endócrinos”, “estrogênios ambientais”, “disruptivos ou disruptores endócrinos”. Neste trabalho será adotado o termo “perturbadores endócrinos” para se referir à tais substâncias.

Os perturbadores endócrinos, por sua vez, pertencem ao grupo mais amplo de substâncias que representam preocupação emergente por apresentarem efeitos negativos sobre organismos aquáticos e/ou seres humanos mesmo em pequenas concentrações (microgramas ou nanogramas por litro). Essas substâncias recebem várias denominações como: “microcontaminantes”, “micropoluentes”, “microcontaminantes emergentes”, “contaminantes emergentes”, “poluentes emergentes”, entre outras denominações. Neste trabalho será utilizado o termo “microcontaminantes”.

Já em 1999, a Comissão Européia indicava a existência de duas classes de substâncias que podem ser causadoras da perturbação endócrina, os hormônios naturais (como por exemplo: estrogênios, progesterona, testosterona e fitoestrogênios) e as substâncias artificiais, incluindo os hormônios sintetizados. O rol das substâncias químicas artificiais é extenso e crescente, incluindo substâncias concebidas para aplicações na indústria, na agricultura, nos bens de consumo, além de alguns subprodutos dos processos industriais, como as dioxinas e furanos.

Os perturbadores endócrinos têm causado anomalias na vida selvagem, prejudicando o

desempenho reprodutivo em algumas espécies, estão também associados com alterações na imunidade, comportamento e deformidades esqueléticas. Nos seres humanos os perturbadores endócrinos têm sido indicados como responsáveis por mudanças observadas nos padrões de saúde nas últimas décadas. Estes padrões incluem declínio da contagem de espermatozoides em algumas regiões geográficas, aumento da incidência do número de crianças do sexo masculino nascido com malformações genitais e aumento da incidência de certos tipos de câncer que são conhecidos por serem sensíveis aos hormônios. De forma mais controversa, permanece a indicação de que os perturbadores endócrinos são responsáveis pelo comprometimento no desenvolvimento neural e sexual (Comissão Européia, 2007).

A Comissão Estratégica Comunitária em Matéria de Perturbadores Endócrinos, estabelecida pela Comissão da Comunidade Européia, estabeleceu no ano 2000 uma lista prioritária de substâncias para uma futura avaliação em relação ao seu papel na perturbação do sistema endócrino. A lista proposta continha um total de 553 substâncias sintéticas e 9 hormônios naturais e sintéticos. Segundo os estudos dessa comissão, das 553 substâncias, existem evidências de desregulação endócrina ou potencial de desregulação por 118 substâncias. Para as outras 435 substâncias, os dados foram considerados insuficientes para serem apresentados nesse relatório (Comissão Européia, 2004).

Baseado nos resultados apresentados, dois novos estudos foram iniciados. No primeiro foram avaliadas 9 substâncias não restringidas nem abordadas na legislação e 3 estrogênios das 118 substâncias apresentadas no relatório de 2000. O segundo estudo tratou das 435 substâncias para as quais os dados foram considerados insuficientes no relatório anterior. Essas substâncias foram divididas em três grupos em função do volume de produção, da persistência no meio ambiente e das provas de desregulação endócrina encontradas em bibliografias científicas e nas considerações relativas à exposição aos seres humanos e animais.

Além das 435 substâncias, outras 147 substâncias também foram avaliadas. O resultado desse trabalho pode ser resumido da seguinte forma: 172 substâncias foram classificadas como produtos químicos de baixo volume de produção e não persistentes no meio ambiente; 59 substâncias existentes em misturas com múltiplas entradas no ambiente e 204 substâncias foram classificadas como produtos químicos de alto volume de produção e

persistentes no meio ambiente. Dentre as últimas 204 substâncias uma nova classificação foi estabelecida em relação aos efeitos no sistema endócrino conforme relatado a seguir: 94 substâncias com evidências de desregulação endócrina; 53 com potencial de desregulação endócrina e 57 sem base científica ou dados suficientes para inclusão na lista (Comissão Européia, 2004).

Dentre as 94 substâncias que apresentaram evidências de desregulação endócrina, foi elaborada uma nova classificação considerando a preocupação em relação à exposição dos seres humanos e animais. Essa nova classificação resultou em uma lista de 84 substâncias com alta exposição, 5 com média exposição e 4 com baixa exposição, uma substância foi excluída da lista. As substâncias identificadas como de alta exposição pertencem a 34 diferentes grupos de produtos químicos, incluindo, parafinas cloradas, ftalatos, PAHs, PCBs, dioxinas/furanos, triazinas, fungicidas pirimidinas, piretróides e os bisfenóis (Comissão Européia, 2004). O bisfenol-A, objeto de estudo neste trabalho, está entre essas substâncias e é um perturbador do sistema endócrino de grande prevalência em águas superficiais e subterrânea.

Assim, o levantamento de substâncias químicas com evidências de desregulação endócrina ou potencial de desregulação apresentado pela Comissão Européia demonstra que os seres humanos e animais estão expostos a um grande número de substâncias associadas à perturbação do sistema endócrino. Demonstrando, a necessidade de se desenvolver trabalhos que avaliem tecnologias e processos de tratamento para a efetiva remoção ou redução dessas substâncias nos produtos de consumo humano, especialmente na água potável.

3.1.1 - Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos, efeitos e ocorrência

O sistema endócrino tem vital importância para os seres vivos, já que cada glândula que compõe esse sistema é responsável por produzir um determinado tipo de hormônio que, por sua vez, é responsável pelo efeito regulador de outros órgãos. O hipotálamo faz parte do sistema nervoso que controla a quantidade de hormônios disponível no sangue enviando mensagens ao sistema endócrino e regulando a secreção dos hormônios. Portanto, os sistemas nervoso e endócrino, frequentemente, agem juntos na regulação fisiológica do organismo humano.

Os perturbadores endócrinos podem atuar: imitando os hormônios naturais e enganando o organismo; bloqueando os efeitos de um determinado hormônio e estimulando ou inibindo diretamente o sistema endócrino causando super ou subprodução de hormônios. Certas drogas são usadas para causar intencionalmente alguns destes efeitos, como as pílulas anticoncepcionais. Entretanto, em muitas situações o efeito endócrino não é desejável (USEPA, 2014). Dessa forma essas substâncias afetam a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção dos hormônios, podendo alterar dessa forma as concentrações de hormônios naturais nos organismos e as funções do sistema endócrino, causando efeitos adversos à saúde de organismos saudável e as suas futuras gerações. Os mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos são apresentados na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos (modificado - Nogueira, 2003)

A origem da hipótese da ação dos perturbadores endócrinos se deve a acontecimentos importantes, tais como: o aparecimento de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram dietilestilbestrol (DES) na gravidez, entre os anos de 1940 a 1970; a ocorrência de anomalias no sistema reprodutivo de jacarés que habitavam um lago na Flórida contaminado com o pesticida 2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano (DDT) e seu metabólito 2,2 bis-p-clorofenil- 1,1dicloroetileno (DDE3) e um estudo na Dinamarca que relatava o declínio da qualidade do sêmen de homens durante aproximadamente 50 anos, entre os anos de 1938 e 1990 (Bila e Dezotti, 2007). A Tabela 3.1 apresenta exemplos de estudos que avaliaram os efeitos da presença de perturbadores endócrinos em várias partes do mundo.

Tabela 3.1 – Exemplos de estudos sobre os efeitos dos perturbadores endócrinos em diferentes espécies.

Contaminantes	Espécie	Anomalias	Localidade	Referência
Bisfenol-A	Cladóceros de ambientes tropicais	Redução da fecundidade. Letalidade para concentrações superiores a 25,6 mg/L.	São Carlos, Brasil	Spadoto, 2013
Bisfenol-A	Camundongos	Interferência nos traços definidos sexualmente como a capacidade de navegação e demarcação de território.	Michigan, USA	Williams, 2013
Pesticida DDT e seu metabólito DDE	Jacaré	Anomalias no sistema reprodutivo	Flórida, USA	Gillette (1996, <i>apud</i> Bila e Dezotti, 2007)
Pesticidas e efluentes de domésticos	Jacaré	Concentrações anormais de esteróides sexuais	Lago Apopka, Florida USA	Rooney <i>et al</i> , 2003
Metais (cádmio, mercúrio e chumbo)	Peixes	Indução da síntese de vitelogenina (VTG) e da proteína da zona radiata (ZRP)	Mediterrâneo	Fossi <i>et al</i> , 2004
Compostos organoestânicos, tributilestanho (TBT) e trifenilestanho (TPT)	Organismos Marinhos	Desenvolvimento de caracteres sexuais masculinos em fêmeas, fenômeno conhecido como “imposex”.	Rio de Janeiro e Fortaleza, Brasil	Fernandez <i>et al</i> , 2002
Pesticida	Homem	Distúrbios reprodutivos, tais como, câncer de mama, ovário, testículos e próstata.	Onze estados brasileiros	Koifman <i>et al</i> , 2002
Compostos estrogênicos, androgênico e anti-androgênicos	Peixe	Alteração na síntese e metabolismo de hormônios sexuais	Rio Ebro, Espanha	Thibaut e Porte, 2002
Cádmio, mercúrio, zinco e 1-(2-Chlorophenyl); 1-(4-chlorophenyl); 2,2-dichloroethane	Peixe	Deficiência na síntese do cortisol	Canadá	Leblond e Hontela, 1999
Pesticidas	Jacaré	Anomalias no sistema reprodutivo e anomalias morfológicas nas gônadas (redução no tamanho do pênis)	Lagos da Florida, USA	Gillette <i>et al</i> , 1999
Metabolito persistente do DDT (p,p'-DDE)	Jacaré	Anomalias nos hormônios sexuais (concentração 70% menor de testosterona) e anomalias morfológicas no órgão sexual (24% de redução no tamanho do pênis)	Lago Apopka, Florida USA	Gillette <i>et al</i> , 1996
DDT – 2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano; DDE – 2,2 bis-p-clorofenil-1,1dicloroetileno; TBT – tributilestanho; TPT – trifenilestanho; VTG – Vitelogenina; ZRP – Zona Radiata e EUA – Estados Unidos da América				

Vários estudos mostram a ocorrência de substâncias consideradas perturbadores endócrinos em diferentes compartimentos ambientais e em diferentes partes do mundo. No Brasil, Sodré *et al.* (2007) avaliaram a ocorrência de microcontaminantes em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil), foram investigados dez compostos classificados como perturbadores endócrinos (17 α -etinilestradiol, levonorgestrel, estrona, 17 β -estradiol, progesterona, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, dietilftalato, di-n-butilftalato e bisfenol-A) e 5 fármacos (ibuprofeno, paracetamol, ácido acetilsalicílico (AAS), diclofenaco e cafeína) em seis pontos amostrais localizados na bacia do Rio Atibaia. Os Autores observaram que em 83% das amostras coletadas foram detectadas substâncias consideradas micropoluentes emergentes. O bisfenol-A, os hormônios estradiol e etinilestradiol, e os compostos paracetamol (acetaminofeno), ácido acetilsalicílico, cafeína e di-n-butilftalato foram detectados ao menos uma vez nas amostras. Níveis mais elevados de bisfenol-A, cafeína, estradiol e etinilestradiol foram detectados à jusante da cidade de Campinas, evidenciando a contaminação das águas por resíduos oriundos desta cidade.

No Distrito Federal, a ocorrência dos microcontaminantes: cafeína, atenolol, atrazina e DEET (N, N-dietil-meta-toluamida) e bisfenol-A foi objeto de estudo de Santana (2013), que avaliou amostras de água do lago Paranoá, água de consumo humano e mananciais de água bruta utilizados para o abastecimento do Distrito Federal (DF) e entorno. Entre as substâncias avaliadas, a atrazina e o bisfenol-A são classificadas como perturbadores endócrinos. As maiores concentrações dessas substâncias foram encontradas no lago Paranoá, sendo que a cafeína mostrou-se o contaminante mais abundante em todas as amostras. O efeito sazonal também foi avaliado nas amostras do lago Paranoá, sendo identificadas concentrações mais elevadas durante a estiagem, evidenciando o efeito de diluição decorrente da elevada pluviosidade na estação das chuvas.

No caso dos mananciais de água para o abastecimento humano, Santana (2013) avaliou dois pontos amostrais, sendo um no Rio Descoberto e outro no Córrego Cabeça do Veado, ambos após a captação de água da Caesb. Foram realizadas duas campanhas de coleta de amostras para cada ponto, sendo que na primeira foram identificados os contaminantes cafeína e DEET e na segunda cafeína, para os dois mananciais. Atrazina foi detectada apenas no ponto próximo a captação do Rio Descoberto. Com relação à água de consumo humano o Autor avaliou 5 pontos nas localidades de Ceilândia, Águas Claras, Lago Sul, Asa Sul e Asa Norte. Os contaminantes DEET e atenolol não foram detectados em

nenhuma amostra, enquanto, a cafeína e a atrazina foram detectadas em todas as amostras, mas não necessariamente quantificadas.

Também no Distrito Federal, a Caesb em colaboração com o Laboratório de Caracterização Molecular/Espectrometria de Massas do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto (LCM/EM/UFOP) avaliou 13 substâncias denominadas micropoluentes, entre eles o perturbador endócrino bisfenol-A. Foram realizadas coletas nos efluentes tratados das ETE Sul e Norte, que são lançados no lago Paranoá-DF, além de cinco pontos desse Lago. Para cada ponto foram coletadas amostras em duas profundidades. As coletas foram realizadas nos períodos seco e chuvoso, quatro dias para cada período. As substâncias detectadas com mais frequência foram: bisfenol-A em 77% das amostras; cafeína em 59% das amostras e dietilftalato em 85% das amostras. Em nenhuma das amostras analisadas foi identificada a presença de: diclofenaco, ibuprofeno, etinilestradiol, estradiol, octilfenol, dietilhexilftalato e cimetidina. Já o benzafibrato e 4-nonilfenol foram detectados somente na primeira campanha de coleta.

Os estudos demonstram que os microcontaminantes estão presentes em diferentes partes do mundo e associados a diferentes compartimentos como: a água, o solo e os alimentos. Os estudos resumidos na Tabela 3.1 e vários outros, evidenciam ainda que existe relação entre a presença de perturbadores endócrinos e diferentes tipos de anomalias, principalmente aquelas relacionadas ao sistema reprodutivo e aos órgãos sexuais.

3.1.2 - Bisfenol-A

O bisfenol-A (BFA) é um composto reconhecido como perturbador do sistema endócrino, que pode estar associado a uma série de alterações no corpo humano e seu funcionamento, bem como de animais aquáticos (EFSA 2010; USEPA 2010). O BFA é utilizado na fabricação de embalagens de produtos alimentícios proporcionando uma melhor conservação de bebidas e alimentos. Porém, o BFA pode migrar da embalagem para o produto, contaminando o alimento (Schechter *et al*, 2010).

A legislação brasileira não contempla limites de BFA para a água de consumo humano. Já no caso dos alimentos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em sua Resolução RDC nº 17, de março de 2008, estabelece que o Limite de Migração Específico

(LME) máximo permitido para embalagens de alimentos e bebidas é de 0,6 mg/kg de alimento (BRASIL, 2008), mesmo valor estabelecido pela União Européia (Comissão Européia, 2011). Em 2012, a ANVISA também proibiu a venda de utensílios para lactentes que contenham BFA em sua composição, considerando que essa substância possa ser cancerígena e causar problemas cardíacos e hormonais (SBEM, 2015).

O BFA é um composto orgânico sintetizado pela condensação de dois grupos fenóis e uma molécula de acetona, sua nomenclatura oficial é 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano ou 4,4'-isopropilidenodifenol (Staples *et al.*, 1998).

As propriedades físico-químicas do BFA, tais como coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$), solubilidade, ponto de fusão e ebulição, constante de dissociação ácida (pK_a) e coeficiente de partição iônica ($\log D$) vêm sendo estudadas com o objetivo de compreender o comportamento desse composto no ambiente e nos sistemas de tratamento de água. O conhecimento das propriedades do BFA, em especial aquelas relacionadas à massa molar, comprimento, largura e altura molecular também são importantes para os estudos relacionados à remoção desse composto por processos de separação por membranas (PSM). As principais propriedades físico-químicas do BFA estão resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades físico-químicas do BFA (Staples *et al.*, 1998^a; Nghiem *et al.*, 2008^b; BRASIL, 2008^c)

Parâmetros	Valor
Nº CAS	80-05-7 ^c
Massa Molecular (g/mol)	228 ^{a, b}
Densidade g/mL	1,195 ^a
Largura molecular (nm)	0,383 ^b
Altura molecular (nm)	0,587 ^b
Comprimento molecular (nm)	1,068 ^b
Solubilidade em água (ng/L)	129 ^b
pKa	9,59 ^a ;10,1 ^b
log Kow	3,4 ^a ; 3,32 ^b

pKa:constante de dissociação ácida; log Kow:coeficiente de partição octanol/água

O BFA é usado pela indústria no revestimento interior de latas e recipientes para a

armazenamento de alimentos, cubas para o estocagem de vinho, garrações de água, recipientes de leite, mamadeiras, tubulações de água, encapsulamento de componentes eletrônicos, protetores de vidraças, discos compactos, lentes automotivas, lentes ópticas, papéis térmicos, papéis de revestimento, no revestimento de componentes eletrônicos, adesivos, materiais de construção, no desenvolvimento de corantes para tintas, como estabilizador ou antioxidante em plásticos e até mesmo como composto de selante dental, (Staples *et al.*, 1998; Markey *et al.*, 2003).

Dessa forma, essa substância está presente em um grande número de produtos utilizados diariamente em todo o mundo, Burridge (2004) destacava que, na época, exista um aumento de aproximadamente 7% na procura pelo produto em escala mundial, esse aumento era impulsionado pelas novas aplicações de policarbonato, destacando-se o mercado consumidor asiático.

Outro problema está relacionado ao processo produtivo do BFA. Estudos revelam que a polimerização incompleta do BFA durante a manufatura pode levar a despolimerização devido ao acréscimo de temperatura causando a lixiviação do BFA e seus derivados para os alimentos, destacando latas de conservas (4 - 23 µg/lata; 7 - 380 µg/kg), de bebidas não alcoólicas (7 - 58 µg/g), frascos plásticos (7 - 58 µg/g) e no caso de selantes dental a concentração na saliva foi de 90 - 913 µg/g, coletada uma hora após aplicação do produto (Markey *et al.*, 2003).

Vandenberg *et al.* (2007) realizaram uma extensa revisão da literatura em relação aos estudos que abordam os níveis de BFA em tecidos e fluidos humanos, estudos epidemiológicos, bem como concentrações desse contaminante na água de consumo humano, esgoto, ar e poeira. Os Autores destacam que a maioria das crianças, bem como homens e mulheres, incluindo mulheres grávidas, apresentam níveis mensuráveis de BFA em fluidos e tecidos corporais. As concentrações de BFA no sangue humano (soro e plasma) eram da ordem 0,3 - 4,4ng/mL. As medições de BFA no soro materno, soro fetal, de sangue do cordão umbilical, líquido amniótico e placenta indicaram que o feto humano em desenvolvimento pode ser exposto a concentrações de 1-3ng/mL. Tal fato desperta particular preocupação, uma vez que o feto em desenvolvimento é extremamente sensível a exposição a produtos químicos e hormônios.

Vandenberg *et al.* (2007) verificaram ainda a existência de evidências da presença de BFA em vários produtos de consumo humano, especialmente pela lixiviação a partir de embalagens de alimentos e utensílios como mamadeiras e resinas epóxi e outros plásticos de consumo. Alguns estudos relatados estimavam que exposição humana varie entre 1 e 5 µg/kg/dia em função desse processo de lixiviação. Foram relatadas também evidências da existência de bisfenol-A em amostras ambientais, incluindo ar, poeira e água, destacando a presença de bisfenol-A nos aterros sanitários. Entretanto, os estudos epidemiológicos analisados pelos Autores não foram suficientes para formar uma opinião conclusiva sobre os riscos envolvidos em relação à exposição ao bisfenol-A, uma vez que, de um modo geral, os estudos apresentaram baixas amostragem e detalhes limitados sobre os critérios de seleção.

A estrogenicidade do bisfenol-A foi investigada por meio de estudo *in vitro*, os resultados mostraram que o BFA é capaz de estimular a síntese e proliferação de células cancerígenas. Outros estudos, realizados em ratos, mostraram que baixas concentrações de bisfenol-A, cerca de 2 µg/kg em doses diárias, foram suficientes para provocar efeitos nos órgãos sexuais. Para concentrações diárias de 20 µg/kg houve redução na produção de espermatozoides desses animais. Pesquisas realizadas em peixes da espécie *Pimephales promelas*, expostos a concentrações entre 1 e 1.280 µg/L, mostraram uma redução na fertilidade desses animais, que sofreu aumento com o passar das gerações (Lintelmann *et al.*, 2003).

No estudo realizado pela Caesb e pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), citado anteriormente, foram coletadas 131 amostras e o bisfenol-A esteve entre as três substâncias detectadas com maior frequência, estando presente em 77% das amostras. Os valores observados nas amostras do lago Paranoá e no efluente das estações de tratamento de esgoto Sul e Norte variaram, em média, de 19,7 a 64,5 ng/L. De um modo geral, a concentração de bisfenol-A aumentou, ou permaneceu estável, no período de chuva, exceto no caso da ETE Sul e no ponto de amostragem E, em que a concentração de bisfenol-A foi maior no período de seca. No ponto D a concentração média de BFA, no período chuvoso, foi seis vezes maior que a concentração no período de seca. A Figura 3.2 apresenta a concentração média de bisfenol-A em cinco pontos do lago Paranoá e nas ETE sul e norte, no período de seca e chuva.

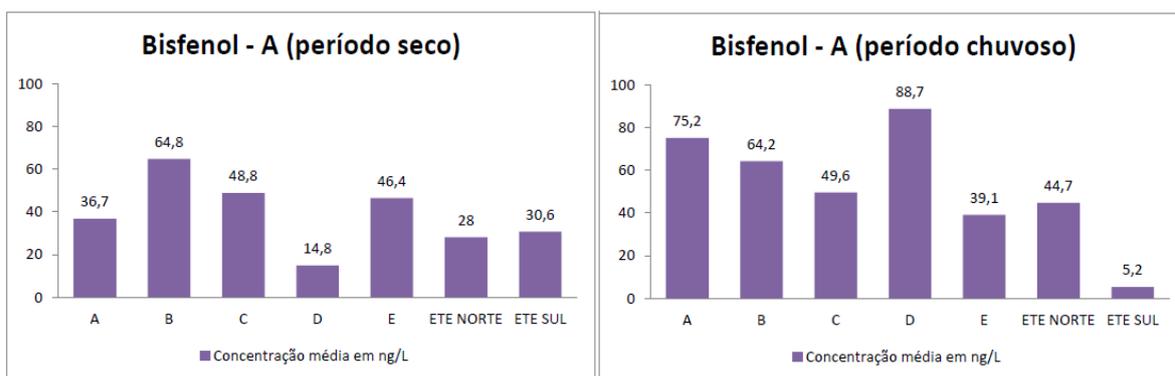


Figura 3.2 – Concentração média de Bisfenol-A no lago Paranoá no período de seca e no período chuvoso (Caesb, 2015)

O estudo de Santana (2013), já mencionado anteriormente, também avaliou a concentração de BFA nas águas superficiais do lago Paranoá, durante o estudo o Autor analisou quatro pontos de amostragem no lago Paranoá e as análises de BFA foram realizadas em dois momentos, totalizando oito amostras. O BFA foi detectado em três dessas oito amostras e as concentrações variaram entre 2,4 e 27,1ng/L. A concentração de BFA verificada em estudos realizados em diferentes rios de várias partes do mundo é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Concentrações de BFA em corpos hídricos de diferentes países

Faixa de concentração (ng/L)	País	Referência
204 – 13.016	Brasil	Montagner <i>et al.</i> (2011)
68	Itália	Loos <i>et al.</i> (2010)
106 – 880	Portugal	Ribeiro <i>et al.</i> (2009)
2,2 – 1.030	China	Zhao <i>et al.</i> (2009)
1.900	EUA	Focazio <i>et al.</i> (2008)
2 – 46	Suíça	Jonkers <i>et al.</i> (2009)
580	Bélgica	Verliefde <i>et al.</i> (2007)
22.000	Holanda	Verliefde <i>et al.</i> (2007)
87	Canadá	Kleywegt <i>et al.</i> (2011)
1.924	Alemanha	Quednow e Puttmann (2008)
136 – 156	França	Baugros <i>et al.</i> (2008)

No caso lago Paranoá os estudos analisados indicam, comparativamente aos dados

apresentados na Tabela 3.3, baixas concentrações de BFA, valores médios entre 16,43 e 64,5 ng/L. Porém, a presença frequente dessa substância nas amostras analisadas demonstra a necessidade do seu monitoramento contínuo. Os estudos realizados no lago Paranoá demonstram a necessidade do desenvolvimento de estudos que viabilizem a remoção desse contaminante, seja na água para consumo humano, seja no tratamento dos efluentes, uma vez que o lago Paranoá será utilizado para o abastecimento público e recebe o efluente de duas ETEs. Nesse contexto, se justifica o desenvolvimento deste trabalho.

3.2 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Diferentes tecnologias podem ser empregadas no tratamento da água, a definição da combinação adequada de processos e operações unitárias empregadas depende de vários fatores, que vão desde a qualidade da água bruta e da água tratada até a disponibilidade de pessoal qualificado para manutenção e operação do sistema de tratamento de água. Assim, é muito importante a análise detalhada de todos os fatores intervenientes.

O tratamento convencional (ou ciclo completo) é uma das tecnologias mais empregadas para o tratamento de água de consumo humano, geralmente atendendo os padrões de potabilidade e com qualidade relativamente constante, de forma que atende ao padrão de potabilidade. No Brasil 69,2% da água tratada e distribuída à população é proveniente de tratamento convencional, enquanto 7,5% recebe outro tipo de tratamento, como a filtração direta, dessalinização, entre outros e 23,2% da água distribuída passa apenas por processo de desinfecção (IBGE, 2010).

O tratamento convencional apresenta resultados satisfatórios em relação à remoção de sólidos suspensos (turbidez), patógenos, cor e algas, porém, baixa eficiência na remoção de poluentes orgânicos dissolvidos, como vários microcontaminantes. A título de exemplo, cita-se o trabalho de Westerhoff *et al.* (2005), desenvolvido em escala de bancada, no qual foi avaliado o processo de tratamento convencional de água. Os Autores observaram percentuais inferiores a 25% de remoção para a maioria dos perturbadores endócrinos, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais estudados. Estudo similar, desenvolvido por Bodzek *et al.* (2006), revelou percentuais de remoção dos hormônios estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2), entre 15 e 20%, para o tratamento convencional.

Dessa forma, para a remoção de microcontaminantes faz-se necessário complementar ou substituir as tecnologias tradicionais, adotando-se técnicas avançadas como, por exemplo, a adsorção (geralmente em carvão ativado), processos oxidativos avançados e os processos de separação por membranas, que são objeto deste trabalho.

A membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, não ocorrendo transformações químicas e/ou biológicas durante a operação de separação. Nos processos de separação por membranas existem três correntes de fluxo: a alimentação; o permeado; e o concentrado. O permeado corresponde à solução purificada (filtrada) e o concentrado a solução contendo os solutos rejeitados pela membrana. O esquema geral de funcionamento das membranas é mostrado na Figura 3.3.

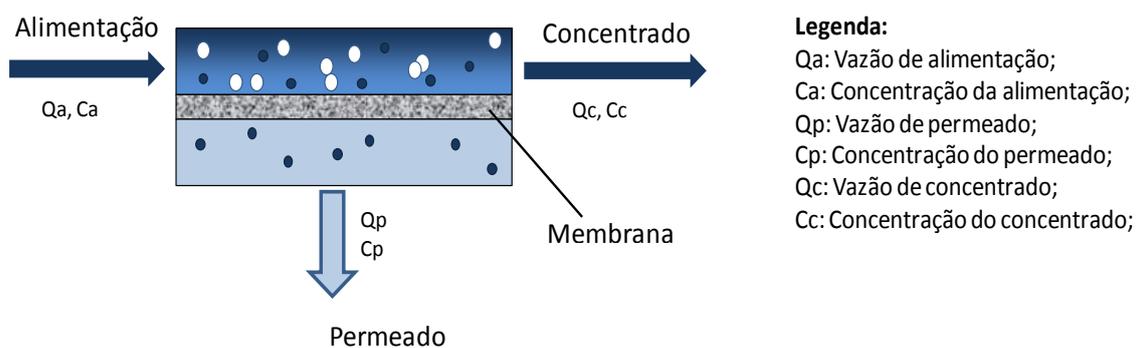


Figura 3.3 – Esquema simplificado do funcionamento de uma membrana (modificada – Mulder, 1991).

Nos PSM o quociente entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação fornece o percentual de recuperação (Equação 3.1), enquanto, a rejeição, também denominada remoção ou retenção, é obtida pelo quociente entre a concentração do soluto no permeado e concentração do soluto na alimentação (Equação 3.2).

$$r = 100 * \left(\frac{Q_p}{Q_a} \right) \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

r = recuperação do módulo de membrana [%];

Qp= vazão de permeado produzido pelo módulo de membrana [L^3/T];

Qa=vazão de alimentação afluyente ao módulo de membrana [L^3/T];

$$R = 100 * \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right)$$

Equação 3.2

Onde:

R = rejeição do sistema, em %;

C_p = concentração do soluto no permeado [M/L³];

C_a = concentração do soluto na alimentação [M/L³];

Os Processos de Separação por Membranas (PSM) tem se tornado uma opção tecnológica interessante para complementar ou substituir sistemas de tratamento de água existentes. Isso tem ocorrido, principalmente, pela sua facilidade de ampliação de escala (unidades modulares), por garantir elevados níveis de remoção de contaminantes, inclusive contaminantes emergentes, permitindo o atendimento aos padrões de qualidade cada vez mais rigorosos das legislações. Outro fator que tem colaborado para a disseminação dos PSM, em vários países, é o desenvolvimento de membranas mais eficientes e seletivas, com custos de aquisição e operação cada vez menores, tornando essa tecnologia mais atraente do ponto de vista econômico (Van der Bruggen *et al.*, 2001; Mierzwa *et al.*, 2008a).

No tratamento de água os processos de separação por membranas apresentam várias vantagens, que tem impulsionado as empresas de saneamento básico a adotar essa tecnologia, destacando as seguintes características (Schneider e Tsutiya, 2001; Mondal e Wickramasinghe, 2008):

- Redução de custos na implantação dos sistemas, principalmente em função da demanda mínima por área de construção;
- Reduções progressivas dos limites de patógenos e contaminantes químicos em águas de consumo humano estabelecidas pelas legislações pertinentes;
- Escassez de mananciais, com água de boa qualidade, próximos aos centros urbanos;
- As membranas funcionam como uma barreira na rejeição de contaminantes essa forma a variação da qualidade da água de alimentação apresenta baixa interferência influencia na qualidade do permeado;
- Facilidade de automação e ampliação das plantas de tratamento.

Porém, esses processos apresentam algumas desvantagens, como:

- Necessidade de substituição periódica dos módulos de membrana, geralmente o tempo de vida útil adotado nas estimativas de custo é de 5 anos (Pickerin e Wiesner, 1993; Mierzwa *et al.*, 2008a; Gorenflo *et al.*, 2002; Liikanen *et al.* 2006, entre outros).
- Falta de padronização nas dimensões dos módulos, especialmente das membranas de UF, comprometendo a livre concorrência;
- Limitado número de empresas que dominam as tecnologias de fabricação de membranas;
- Escassez de mão de obra especializada;

Dessa forma, as empresas de saneamento devem considerar as vantagens e desvantagens dos PSM e de outros tipos de processos, além das características da água de alimentação e da qualidade requerida, na definição da tecnologia adequada para o tratamento de água de consumo humano.

3.2.1 - Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas de diferentes maneiras: quanto ao material de origem, quanto à sua estrutura, quanto ao fluxo de permeado, quanto à sua capacidade seletiva, entre outros. A afinidade com a água também é utilizada para classificação das membranas. Deste modo, seguem algumas formas de classificação das membranas, com ênfase nas membranas poliméricas, que foram utilizadas neste trabalho.

3.2.1.1 - Configuração hidráulica

Os processos de separação por membranas podem apresentar duas configurações hidráulicas: fluxo frontal ou perpendicular (*dead-end*) e fluxo tangencial ou cruzado (*crossflow*). No fluxo frontal (Figura 3.4(a)) o material retido se acumula na superfície da membrana, fazendo com que o fluxo de permeado seja decrescente ao longo do tempo. Já no fluxo tangencial (Figura 3.4(b)) os contaminantes permanecem em suspensão, minimizando o acúmulo de material na superfície da membrana, e conseqüentemente, reduzindo variações na vazão de permeado.

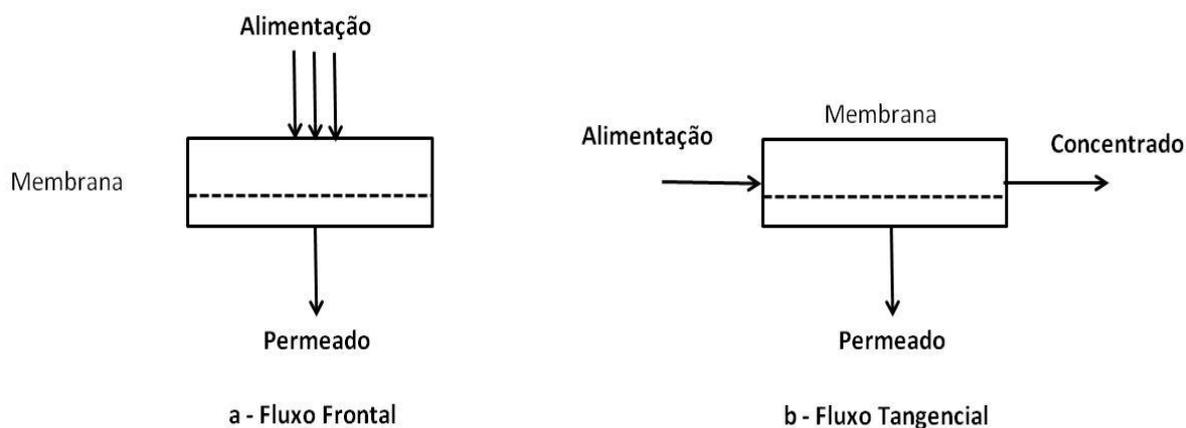


Figura 3.4 – Configuração hidráulica dos processos de separação por membranas

3.2.1.2 - Configuração dos módulos e modo de operação

As membranas são geralmente fabricadas como folhas planas ou como fibras ocas e depois dispostas em módulos. De um modo geral a disposição das membranas em módulos busca acomodar grandes áreas de filtração em um pequeno espaço. Porém, essas estruturas também devem atender outras características de interesse como: baixo custo de produção; facilidade de operação, automação, manutenção e limpeza; possibilidade de substituição de módulo; entre outras. Os módulos podem ser fabricados tanto na geometria plana (placas superpostas e espiral), quanto cilíndricas (tubular, capilar e fibra oca). Os formatos fibra oca e espiral foram utilizados na presente dissertação e são resumidos a seguir.

A membrana do tipo fibra oca (*hollow fiber*) é uma variação da membrana tubular e apresenta um diâmetro reduzido (geralmente $\leq 0,5$ mm). O fluxo de permeado nesse tipo de membrana pode ocorrer de duas formas: (a) de dentro para fora, quando a alimentação é realizada na parte interna da fibra oca; (b) de fora para dentro, nesse caso a água filtrada é recolhida no interior das fibras. Essa última configuração minimiza a obstrução das fibras, permitindo assim, maior carga de contaminantes na água de alimentação.

Geralmente as fibras são agrupadas e fixadas nas duas extremidades do vaso de pressão, por meio de uma resina, que também possibilita a vedação e a separação do concentrado e permeado. Variantes dessa configuração podem ser empregadas, como por exemplo, a extremidade inferior das fibras não é fixada no vaso de pressão, facilitando a remoção dos

materiais suspensos que ficam retidos entre as fibras. A Figura 3.5(a) apresenta o sistema tradicional de fibra oca, fixado nas duas extremidades e a Figura 3.5(b) apresenta o sistema com a extremidade inferior livre, que foi a tecnologia adotada neste trabalho.

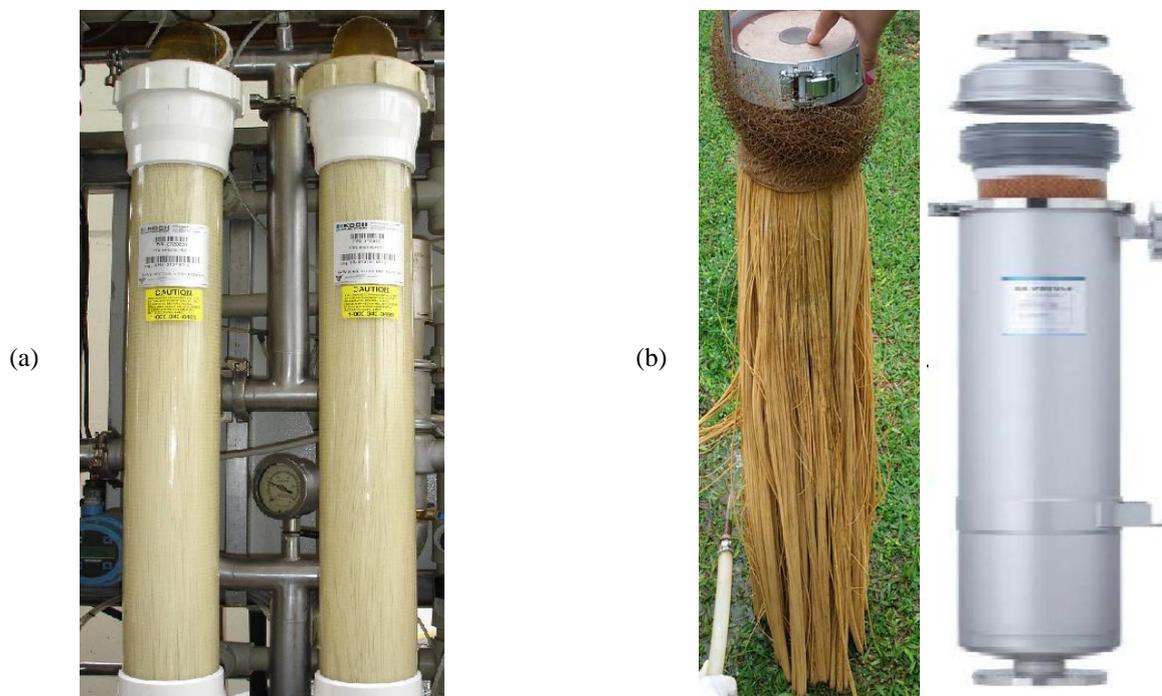


Figura 3.5 – (a) Esquema da membrana de fibra oca tradicional; (b) Esquema da membrana de fibra oca com uma das extremidades livre.

Segundo Habert *et al.* (2006) as membranas de fibra oca são mais vantajosas do que as outras geometrias de membranas, uma vez que apresentam a relação entre a área de permeação e o volume do módulo muito superior às outras, ou seja, o uso do espaço é otimizado e isso leva a uma diminuição no custo do equipamento. Além disso, esse tipo de membrana é auto-suportada, acarretando em uma redução do custo de produção do módulo de permeação. Entretanto, as membranas de fibra oca apresentam como desvantagens a possibilidade de entupimento dos orifícios internos das fibras, além de baixa resistência para operação com pressões elevadas.

Os módulos das membranas do tipo espiral (*spiral wound*) são fabricados com membranas de folha plana. Essa membrana fica posicionada entre dois espaçadores, um deles é utilizado como canal de coleta de permeado, enquanto o outro possibilita o escoamento da alimentação. A membrana em conjunto com os espaçadores é enrolada em torno de um tubo perfurando, o qual permite o escoamento do permeado. Esse arranjo é apresentado

esquemáticamente na Figura 3.6(a), enquanto as Figuras 3.6 (b) e 3.6 (c) apresentam as extremidades dos módulos de membrana e a Figura 3.6 (d) apresenta uma foto do módulo em espiral. Os módulos em espiral são muito usados em aplicações que demandam pressões elevadas, assim são os mais utilizados para processos de nanofiltração e osmose inversa.

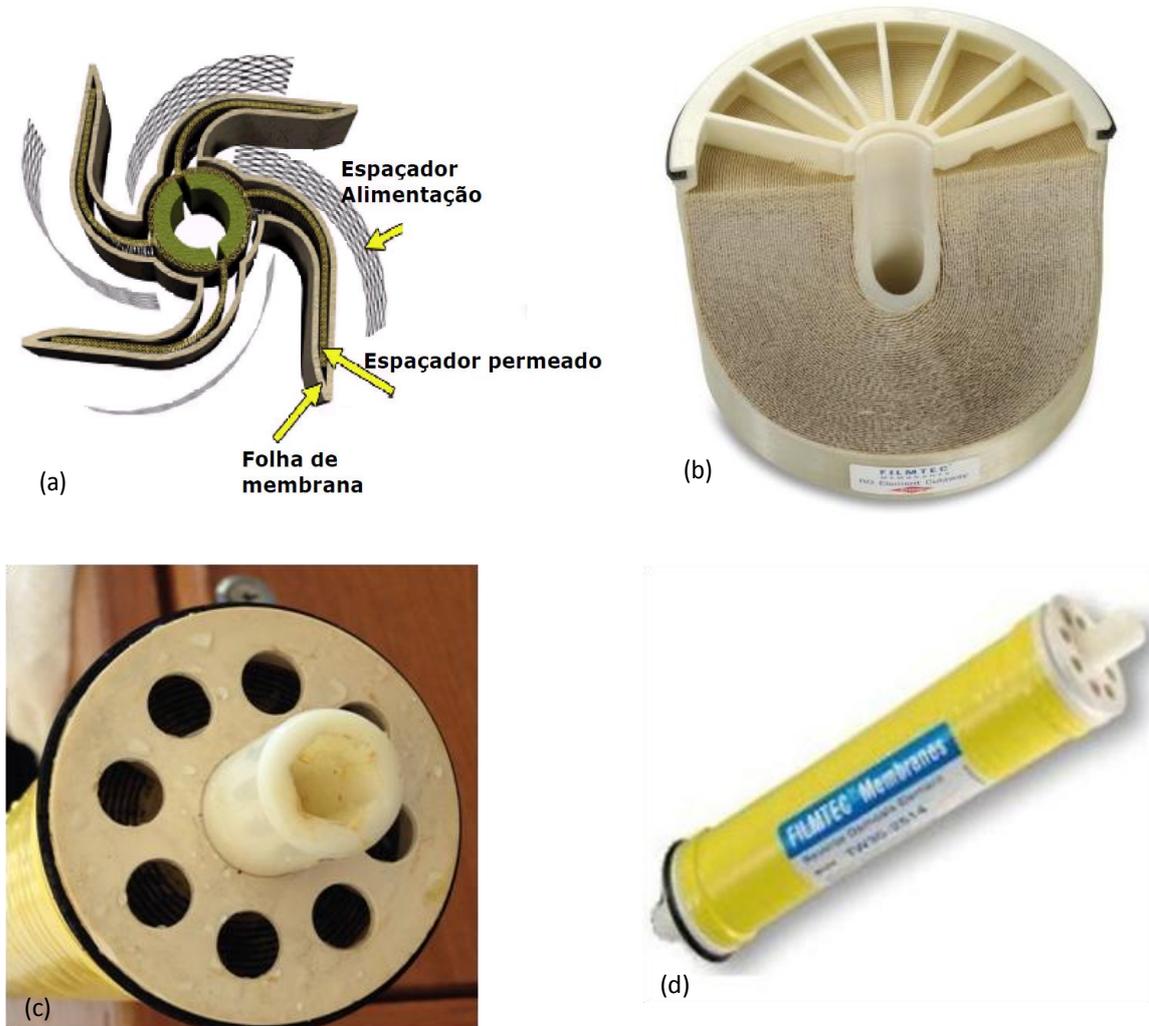


Figura 3.6 – (a) Esquema da membrana em espiral, (b) e (c) Extremidades do módulo, e (d) Módulo de membrana em espiral. (Peig, 2013, modificado)

3.2.1.3 - Estrutura física das membranas

Em relação à estrutura física, as membranas podem ser classificadas como densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, ou seja, ambas podem ser

isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Ainda em relação à estrutura física, as membranas podem ser denominadas como integral, quando compostas pelo mesmo material, ou caso contrário, são chamadas como compostas (Habert *et al.*, 2006). Todas essas classificações são apresentadas de forma esquemática na Figura 3.7.

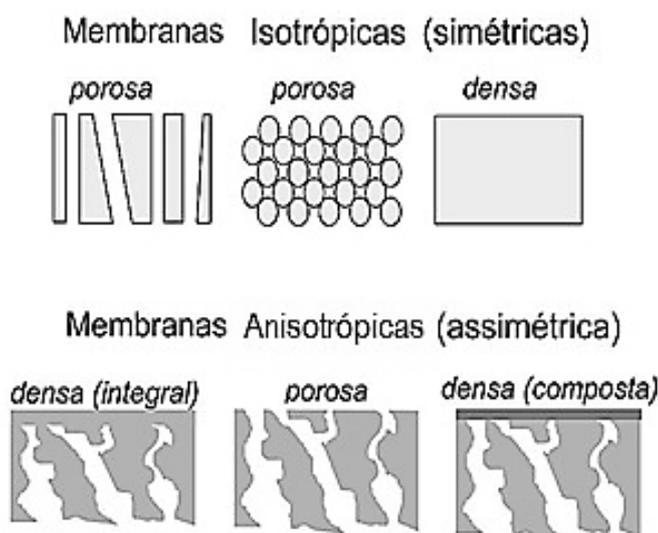


Figura 3.7 – Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas (Habert *et al.*, 2006)

O mecanismo de transporte das diferentes espécies através das membranas pode variar em função da morfologia e do tipo de força motriz aplicada ao sistema. No caso das membranas porosas o mecanismo predominante é a convecção, enquanto, nas membranas densas predomina a difusão (Haber *et al.*, 2006; Mulder, 1991; entre outros).

3.2.1.4 - Hidrofobicidade das membranas

A hidrofobicidade das membranas é outra característica importante relacionada à sua capacidade de remoção. A composição química do polímero utilizado na confecção da membrana influencia fortemente essa característica. As membranas hidrofílicas são as mais indicadas para o tratamento de água, já as membranas hidrofóbicas tendem a atrair partículas, proteínas, óleos, e outras substâncias para sua superfície.

A hidrofobicidade de uma membrana é determinada pelo ângulo de contato, que corresponde ao ângulo formado entre a gota de água e a superfície da membrana, conforme

Figura 3.8. Quanto maior for a afinidade entre a gota e a superfície, menor o ângulo de contato. Assim, as membranas hidrofílicas apresentam baixo valor para o ângulo de contato, enquanto para as membranas hidrofóbicas esse valor é elevado.

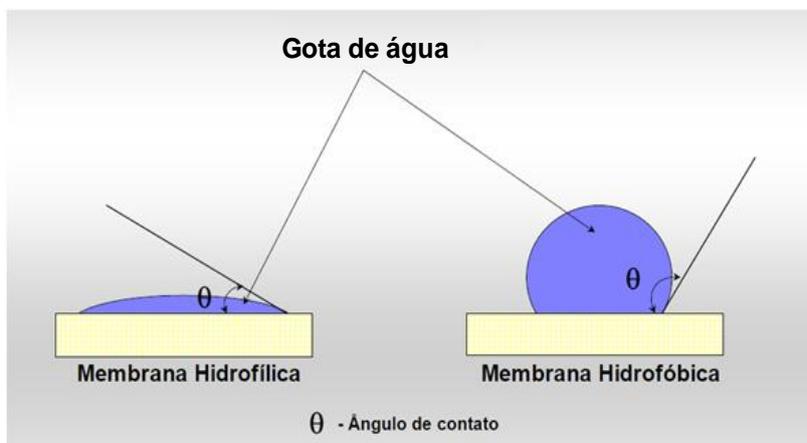


Figura 3.8 – Representação do ângulo de contato utilizado para verificar a hidrofobicidade das membranas (Mierzwa, 2010)

3.2.2 - Membranas que utilizam gradiente de pressão como força motriz

O processo de separação por membranas fundamenta-se na utilização do gradiente de potencial químico ou elétrico como força motriz de separação. Considerando que o potencial químico é função da pressão, temperatura e concentração, e que geralmente o PSM ocorre a uma temperatura constante, tanto o gradiente de pressão como o de concentração podem atuar como força motriz no transporte de uma substância através da membrana. O processo de separação por membrana pode ser didaticamente dividido em função da força motriz empregada, conforme apresentado na Tabela 3.4 (Bergman, 2004; Duranceau, 2011).

Tabela 3.4 – Caracterização do processo de separação por membranas pela força motriz (Bergman, 2004; Duranceau, 2011).

Força Motriz	Processos de Separação por Membranas
Gradiente de Pressão	Microfiltração, Ultrafiltração, Nanofiltração e Osmose Inversa
Gradiente de Concentração	Pervaporação, Diálise e Osmose Direta
Gradiente de Temperatura	Termo-osmose, destilação
Potencial Elétrico	Eletrodíálise, Eletrodíálise Inversa e Eletroosmose

Os PSM denominados microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, são os mais aplicados no tratamento de água. A Tabela 3.5 apresenta a capacidade de remoção de substâncias, o tamanho dos poros e pressão utilizada em cada um desses processos. Os processos de microfiltração e ultrafiltração caracterizam-se pela utilização de baixa pressão, enquanto, os processos de nanofiltração e osmose inversa utilizam alta pressão, lembrando que a pressão de trabalho das membranas, no caso da osmose inversa também depende da tensão osmótica da solução. Neste trabalho foram utilizadas membranas de UF, NF e OI, dessa forma não serão abordados aspectos referentes à MF nesta revisão bibliográfica.

Tabela 3.5 – Potencial de remoção de substâncias, tamanho de poros e pressão em função do PSM (Habert *et al.* 2006; Mierzwa, 2006).

Tipo de PSM	Substâncias removidas	Pressão		Tamanho dos poros (µm)
		(Kpa)	bar	
Osmose Inversa (OI)	Íons monovalentes (inorgânicos), moléculas de baixo peso molecular	1.500 – 15.000	15 - 150	<0,001
Nanofiltração (NF)	Matéria orgânica dissolvida, moléculas de médio peso molecular, íons bivalentes	500 – 3.500	5 - 35	<0,001
Ultrafiltração (UF)	Pequenos colóides, vírus, proteínas, enzimas, macromoléculas	100 – 1.000	1 - 10	0,001 - 0,1
Microfiltração (MF)	Partículas, levedura, fungos, sedimentos, bactérias, protozoários, algas	<200	<2	0,1 - 5

Na produção de água potável as membranas de ultrafiltração são adequadas para a separação de material particulado, coloidal e microorganismos da água bruta (Schneider e Tsutiya, 2001, entre outros). O mecanismo de exclusão física de partículas maiores que o tamanho do poro da membrana predomina na separação dessas impurezas.

Doyen (1997) destaca que para a produção de água de abastecimento público, a ultrafiltração tem preferência em relação à microfiltração devido a sua maior capacidade de separação de vírus e colóides, sendo ainda menos susceptível com relação à obstrução dos poros da membrana.

Schneider e Tsutiya (2001) apresentam algumas vantagens dos sistemas da ultrafiltração em relação aos sistemas convencionais de tratamento de água, entre eles estão:

- Baixo consumo de produtos químicos durante o tratamento, nos casos em que a água bruta apresenta boa qualidade não há necessidade da adição de nenhum tipo produto durante o tratamento e o consumo de produtos químicos utilizados na limpeza química é baixo;
- Remoção de partículas com tamanho superior ao tamanho do poro da membrana, e na prática, remoção de partículas menores, em função da torta formada sobre a membrana;
- Qualidade da água tratada constante, em relação à presença de sólidos em suspensão, independentemente da qualidade da água bruta.

O desempenho da UF aliado as vantagens gerais dos PSM tem levado muitos especialistas a recomendarem essa tecnologia em detrimento ao tratamento convencional, de modo que já existem várias estações de tratamento de água que utilizam a UF em seus processos de tratamento em todo o mundo. No Brasil, até o momento, tem-se conhecimento de uma estação de tratamento de água que utiliza membranas de ultrafiltração em seus processos, a ETA Alto da Boa Vista, localizada na cidade de São Paulo, a unidade de UF tem capacidade de produção $2\text{m}^3/\text{s}$.

A osmose é um fenômeno que ocorre espontaneamente em vários processos naturais, ele consiste no transporte de um solvente através uma membrana semipermeável, em função da diferença de concentração (potencial químico) entre as fases separadas por essa membrana. Assim o solvente é transportado da fase menos concentrada para a fase mais concentrada do soluto, e o equilíbrio osmótico corresponde à diferença de pressão ($\Delta\pi$) denominada pressão osmótica.

A osmose inversa ocorre quando uma pressão (ΔP) maior que a pressão osmótica ($\Delta\pi$) é aplicada sobre a solução mais concentrada e o fluxo de solvente é invertido, sendo

transportado através da membrana da solução mais concentrada para a menos concentrada. Assim, o nome osmose inversa implica na inversão do fenômeno natural de osmose pela aplicação de uma pressão externa superior à pressão osmótica.

As membranas de OI são comercialmente caracterizadas pela sua massa molecular de corte (*MWCO*, em inglês), expressa em Daltons, e pela rejeição de sais, em porcentagem. Os valores típicos de massa molecular de compostos retidos por membranas de osmose inversa são de 100 Daltons, retendo sais dissolvidos e inorgânicos, a rejeição de sais dissolvidos é tipicamente maior que 95% (FILMTEC™, 2015a).

No tratamento de água para o consumo humano a OI é geralmente utilizada para dessalinização. A OI também é utilizada para remover compostos de difícil rejeição por outros tipos de processos, como metais pesados, entre eles o cobre, níquel e zinco (Bakalár *et al.*, 2009). Como já mencionado, esse processo requer pressões de operação elevadas, que variam de acordo com a pressão osmótica da solução de alimentação, conforme Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Faixa de pressão de operação de sistemas de OI para tratamento de água com diferentes níveis de salinidade (Schneider e Tsutiya, 2001).

Tipo de água	Faixa de salinidade (mg/L STD)	Rendimento (%)	Pressão de operação (bar)
Marinha	35.000 (oceanos)	-	-
	37.500 (Mediterrâneo)	30 a 45	50 a 70
	42.000 (Mar Vermelho)	50 a 60	90
	45.000 (Golfo Pérsico)	-	-
Salobra	Até 10.000	Até 90	5 a 20

Geralmente o tratamento de águas superficiais por OI exige um pré-tratamento, que tem como principal objetivo minimizar incrustações, depósitos e degradação da membrana, otimizando a produção de permeado, a recuperação, a rejeição de sais e custos operacionais. O pré-tratamento deve garantir índices de qualidade compatível com os requisitos mínimos para alimentação da OI.

As substâncias presentes na água de alimentação tendem a bloquear os poros das

membranas, essa tendência é determinada por alguns índices, destacando-se o índice de *fouling* da membrana (SDI - *silt density index*). O SDI é um parâmetro comumente adotado para definir a qualidade da água de alimentação dos processos de OI. Geralmente $SDI_{15} < 5$ é requerido para minimizar processos de *fouling*, enquanto valores de $SDI_{15} < 3$ são recomendados para garantir uma operação estável (FILMTEC™, 2015a).

Segundo Taniguchi (1997) os sistemas de coagulação/filtração podem ser usados como pré-tratamento para a alimentação da osmose inversa, no entanto, é necessário modificar o sistema para obter uma boa qualidade do filtrado em tempo integral, uma vez que a qualidade da água pode variar, dependendo das condições locais e variações sazonais. Diante das dificuldades dos processos convencionais em manter a qualidade da água filtrada constante a UF desponta como boa opção para o pré-tratamento da água de alimentação da OI e NF.

Segundo Wolf *et al.* (2005), a ultrafiltração assegura que as plantas de osmose inversa e nanofiltração possam operar de forma contínua, com fluxos elevados e estáveis, e com índices de recuperação mais elevados. Em estudo mais recente, Sun *et al.* (2015) mostram que a turbidez do permeado da UF é estável e varia entre 0,07-0,12 UT, e o SDI permanece em torno 2, portanto compatível com a osmose inversa. No entanto, segundo os Autores, a ultrafiltração apresenta como limitação a baixa remoção de matéria orgânica, porém a combinação da ultrafiltração com floculação e filtração em areia garante o efetivo aumento da retenção de carbono orgânico total.

As membranas de nanofiltração (NF) apresentam propriedades intermediárias entre a ultrafiltração (UF) e a osmose inversa (OI). Assim, esse processo tem como vantagem a utilização de pressões de funcionamento mais baixas, quando comparadas com a OI, e uma elevada rejeição de produtos orgânicos, quando comparada com a ultrafiltração. Assim como na osmose inversa, as membranas de nanofiltração são comercialmente caracterizadas pela massa molecular de corte e pela rejeição de sais. As moléculas com massa molecular superior à 200 Daltons são retidas, a rejeição de sais monovalentes ocorre na faixa de 20 a 80% e de sais divalentes a rejeição está na faixa de 90 a 98% (FILMTEC™, 2015a).

Da mesma forma que na OI, o funcionamento da NF consiste na reversão do processo

osmótico naturais, por meio da aplicação de uma pressão superior ao valor da pressão osmótica da solução concentrada. A pressão de funcionamento necessária varia de acordo com quantidade de impurezas dissolvidas na água de alimentação, bem como em função das propriedades da membrana e da temperatura.

A principal diferença da NF em relação à OI está na capacidade de remoção de íons monovalentes, com desempenho inferior pela NF, conforme exemplificado na Figura 3.9. No entanto, a remoção desses íons normalmente não é necessária no tratamento de águas superficiais. Ventresque *et al.* (2000) apontaram essa característica como um fator positivo para tratamento de águas para consumo humano, pois, segundo os Autores, esse fato elimina a necessidade de processos de remineralização da água após o tratamento, o que é comum quando se utiliza a OI.

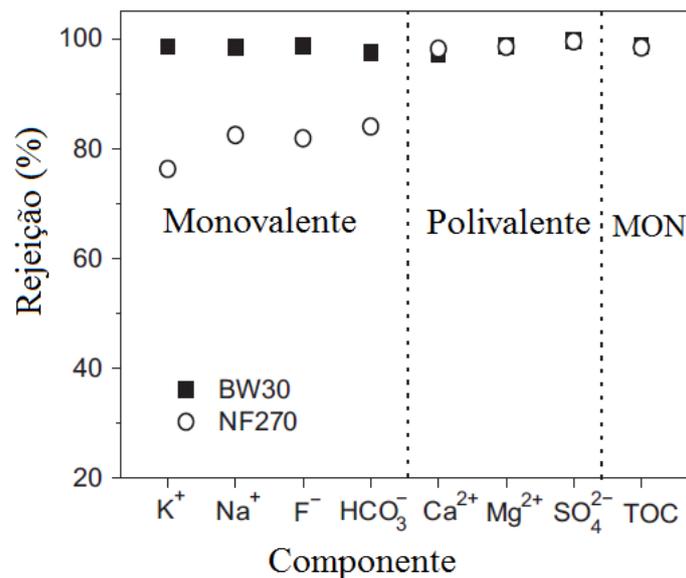


Figura 3.9 – Rejeição de íons e matéria orgânica por uma membrana de osmose inversa (BW30) e uma de nanofiltração (NF270) (Shen *et al.* 2015, modificado).

Assim a nanofiltração e osmose inversa são funcionalmente equivalentes para os fins de rejeição contaminantes emergentes, tornando a nanofiltração mais atrativa no tratamento de águas superficiais para consumo humano, uma vez que esse tipo de membrana requer pressões de funcionamento inferiores quando comparada às membranas de osmose inversa e, conseqüentemente, menor consumo de energia.

3.3 - PARÂMETROS BÁSICOS DE PROJETO E OPERAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O conhecimento e o correto entendimento dos principais parâmetros dos processos de separação por membranas são essenciais para análise de projetos e para a avaliação do desempenho operacional de plantas e instalações piloto que utilizem PSM. Entre esses parâmetros estão o fluxo de permeado, de concentrado, a recuperação e a rejeição (conceitos já apresentados nas equações 3.1 e 3.2, respectivamente), além da pressão transmembrana.

3.3.1 - Fluxo de permeado, recuperação e rejeição

O fluxo de permeado é um dos parâmetros mais importantes dos PSM, utilizado na elaboração de projeto, operação, caracterização, entre outros. Para a caracterização de membranas limpas o fluxo é medido utilizando água ultra-pura, a definição do fluxo de permeado é apresentada na Equação 3.3.

$$J_w = \frac{Q_p}{A} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

J_w = fluxo de permeado através da membrana [$L^3 / (L^2 * T)$];

A = Área da superfície da membrana [L^2];

A recuperação (Equação 3.1) e a rejeição (Equação 3.2) apresentam comportamento inverso, ou seja, quanto maior a recuperação, menor será a rejeição. Porém, num PSM adequado se deve buscar elevados valores de recuperação e elevada rejeição (Schneider e Tsutiya, 2001; Mierzwa, 2006; entre outros).

Uma estratégia para obter, ao mesmo tempo, elevados valores de recuperação e de rejeição é a adoção de arranjos dos módulos. Esses arranjos proporcionam índices de recuperação mais elevados em função da alimentação dos módulos posteriores serem realizadas com a vazão de concentrado dos módulos anteriores, combinado com os arranjos dos vasos. A Figura 3.10 apresenta a estrutura característica de vasos de pressão adotados em

nanofiltração e osmose inversa, com seis elementos de membrana em série, enquanto as Figuras 3.11a e 3.11b exemplificam alguns possíveis arranjos para esses vasos de pressão.

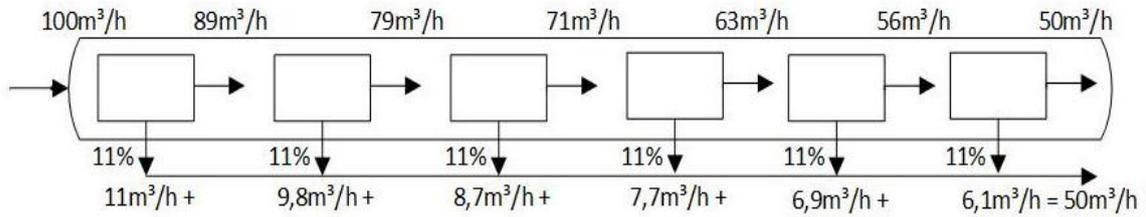


Figura 3.10 – Estrutura característica de vasos de pressão adotados em nanofiltração e osmose inversa, com 6 elementos de membrana em série (Peig, 2013, modificado)

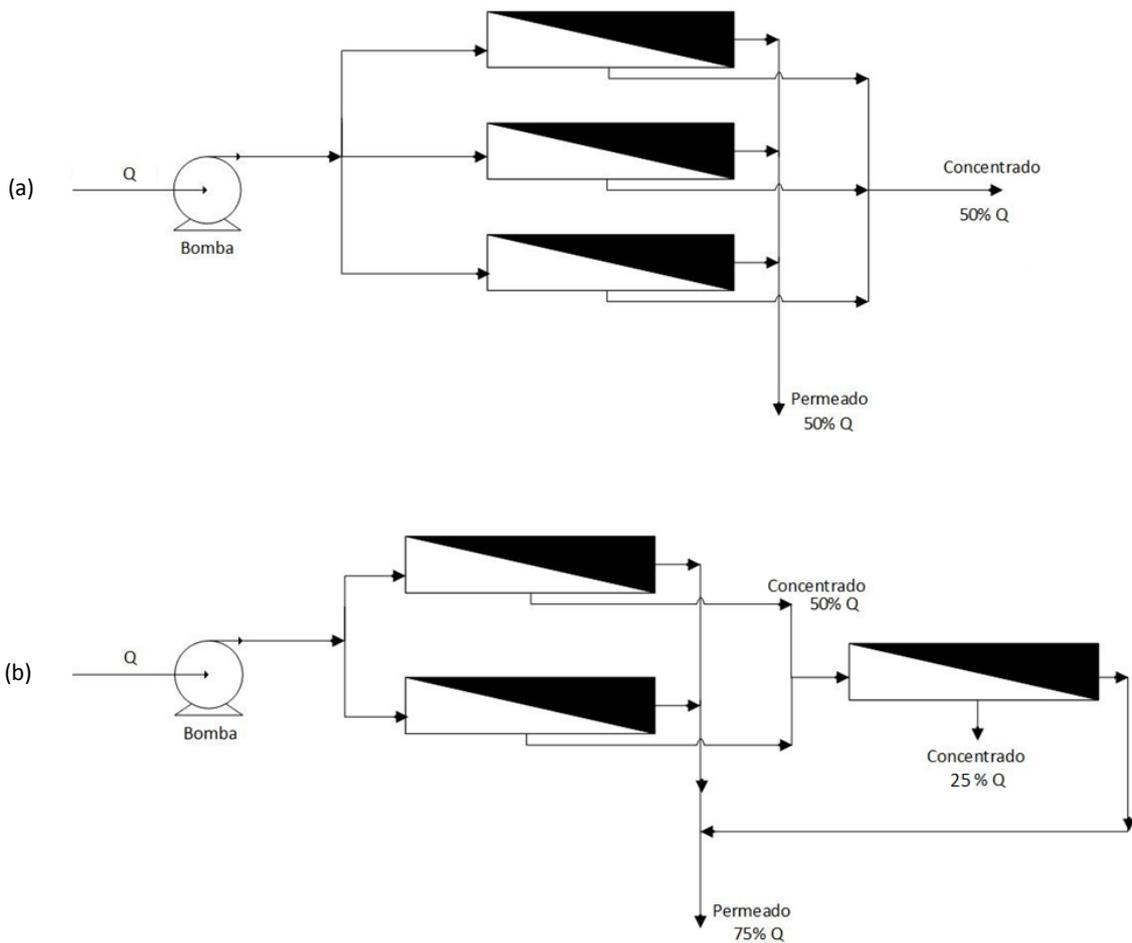


Figura 3.11 – Exemplos de arranjos para os vasos de pressão: (a) Simples estágio e (b) Múltiplos estágios (Peig, 2013, modificado)

3.3.2 - Pressão transmembrana

A pressão transmembrana (PTM) corresponde ao gradiente de pressão utilizado como força motriz para o transporte de água através da membrana. Segundo o manual de orientação de processos de separação por membranas da USEPA (2005), o cálculo da pressão transmembrana varia de acordo com o tipo de fluxo (frontal ou tangencial).

No caso das membranas em que o sentido do fluxo é frontal, ou seja, fluxo perpendicular à membrana (*dead-end*), geralmente utilizado em membranas de MF e UF, a PTM é definida pela diferença entre a pressão no lado da alimentação e a pressão no lado do permeado, conforme Equação 3.4.

$$PTM_{FF} = P_a - P_p \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

PTM_{FF} = Pressão transmembrana para membranas com fluxo frontal [F/L^2];

P_a = Pressão da alimentação [F/L^2];

P_p = Pressão do permeado [F/L^2].

No caso das membranas que operam com fluxo tangencial, parte da alimentação é desperdiçada ou recirculada, provocando uma variação da pressão de alimentação. Assim, a pressão no lado da alimentação não é constante, e deve ser aproximada por um gradiente linear de pressão a partir da entrada da alimentação e da saída de concentrado. Neste caso, a pressão no lado da alimentação da membrana pode ser representada pela média das pressões da alimentação e do concentrado, como mostrado na Equação 3.5.

$$PTM_{FT} = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

PTM_{FT} = Pressão transmembrana para membranas com fluxo tangencial [F/L^2];

P_a = Pressão da alimentação [F/L^2];

P_c = Pressão do concentrado [F/L^2];

P_p = Pressão do permeado [F/L^2].

Segundo Aptel e Buckley (1996) a separação baseada nas diferenças de solubilidade, difusão e adsorção dos materiais pela membrana (mecanismo de difusão), ocorre em função das diferenças de cargas elétricas (efeito eletroquímico), como ocorre na eletrodialise. Dessa forma no caso das membranas de OI e NF, além das diferenças de pressão entre a alimentação e o permeado, a pressão osmótica deve ser levada em conta no cálculo da PTM, uma vez que a rejeição de sais pode atuar contra o transporte de água através da membrana. A Equação 3.6, proposta pela USEPA (2005), permite o cálculo da pressão transmembrana nos processos de OI e NF.

$$PTM_{NF,OI} = \left\{ \left(\frac{P_a + P_c}{2} \right) - (P_p) \right\} - \left\{ \left[\left(\frac{STD_a + STD_c}{2} \right) - STD_p \right] * 0,01 \frac{psi}{mg/L} \right\} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

$PTM_{NF, OI}$ = Pressão transmembrana para NF e OI [F/L^2]

P_a = Pressão da alimentação [F/L^2];

P_c = Pressão do concentrado [F/L^2];

P_p = Pressão do permeado [F/L^2];

STD_a = Sólidos totais dissolvidos na alimentação [M/L^3];

STD_c = Sólidos totais dissolvidos no concentrado [M/L^3];

STD_p = Sólidos totais dissolvidos no permeado [M/L^3].

Na Equação 3.6 o primeiro termo equivale à Equação 3.5 e o segundo termo ao gradiente de pressão osmótica calculado a partir da concentração de sólidos totais dissolvidos em cada lado da membrana (alimentação e permeado). O fator de conversão de 0,01 psi/(mg.L), no termo de pressão osmótica, tem como origem o fato de que existe cerca de 1 psi de pressão osmótica para cada 100 mg/L de sólidos totais dissolvidos. Considerando a unidade de pressão em bar esse fator de correção adquire o valor de 0,000689 bar/(mg.L). Em muitos casos, a concentração de sólidos totais dissolvidos no filtrado é pequena e o segundo termo pode ser desprezado, tomando a forma da Equação 3.5.

A Equação 3.6 é frequentemente representada na sua forma simplificada pela combinação dos respectivos parâmetros associados com os dois componentes em dois termos consolidados: diferencial de pressão (ΔP) e o diferencial de pressão osmótica

transmembrana ($\Delta\pi$). Essa forma simplificada é mostrada pela Equação 3.7.

$$PTM_{NF,OI} = \Delta P - \Delta\pi \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:

$PTM_{NF,OI}$ = Pressão transmembrana para NF e OI [F/L^2];

ΔP = Pressão diferencial transmembrana [F/L^2];

$\Delta\pi$ = Pressão osmótica diferencial transmembrana [F/L^2].

3.3.3 - Normalização dos dados

A normalização dos dados, como o fluxo e a PTM, permite uma avaliação mais precisa em relação às mudanças no comportamento dos parâmetros. Os PSM são fortemente influenciados pela qualidade da solução de alimentação, temperatura, pressão e recuperação, e dessa forma, a normalização permitirá distinguir se mudanças no desempenho dos PSM são causados por esses fenômenos ou por incrustações, ou ainda, por outros problemas. Além disso, a normalização possibilita a avaliação dos PSM para um determinado conjunto de condições de referência. Assim, a partir da normalização é possível realizar a comparação do desempenho real e um desempenho de referência, que pode ser o projetado ou o desempenho inicialmente medido, esse procedimento permite a identificação com antecedência de potenciais problemas.

Segundo FILMTEC™ (2015a) uma redução de 4°C na temperatura da alimentação causa redução do fluxo de permeado de aproximadamente 10%. O aumento da temperatura leva a uma diminuição da viscosidade e aumento da difusividade, geralmente aumentando o fluxo através da membrana. Assim a normalização do fluxo a uma determinada temperatura de referência tem como objetivo avaliar a produtividade do sistema independentemente das alterações na temperatura da água. Porém, é importante destacar que o fluxo normalizado não representa as condições reais de operação, esse termo indica qual teria sido o fluxo de permeado numa temperatura de referência, mantidas mesmas condições de PTM e resistência da membrana.

Por conveniência a temperatura de referência para os processos de MF e UF é de 20 °C, USEPA (2005). A Equação 3.8 é utilizada para se obter o fluxo da MF e UF normalizado a

20 °C a partir do fluxo real, da viscosidade da água nas temperaturas de referência e de permeação.

$$Jp (20 \text{ °C}) * \mu(20 \text{ °C}) = Jp (T) * \mu(T) \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde:

$Jp (20 \text{ °C})$ = Fluxo de permeado normalizado a 20 °C [$L^3/(L^2 * T)$];

$\mu (20 \text{ °C})$ = Viscosidade da água a 20 °C [cp];

$Jp (T)$ = Fluxo de permeado à temperatura de permeação [$L^3/(L^2 * T)$];

$\mu (T)$ = Viscosidade da água à temperatura de permeação [cp];

Os valores de viscosidade da água podem ser encontrados na literatura ou aproximados usando a equação empírica expressa pela Equação 3.9.

$$\mu(T) = 1,784 - (0,0575 * T) + (0,0011 * T^2) - (10^{-5} * T^3) \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde:

$\mu (T)$ = Viscosidade da água à temperatura de permeação [cp];

T = Temperatura de permeação (°C).

De modo a identificar alterações na produtividade decorrentes especificamente do *fouling* da membrana, é desejável normalizar o fluxo não só com relação à temperatura, mas também com relação à pressão transmembrana, conforme Equação 3.10.

$$M (TR) = \frac{Jp(TR)}{PTM} \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde:

$M (TR)$ = Fluxo específico normalizado a uma determinada pressão transmembrana e temperatura de referência [$L^3/(L^2 * T) * bar$];

$Jp (TR)$ = Fluxo de permeado a uma determinada temperatura de referência [$L^3/(L^2 * T)$];

PTM = Pressão transmembrana [F/L^2].

A PTM também pode ser normalizada, a fim de permitir a avaliação de qual teria sido a PTM a 20°C, e conseqüentemente, facilitar a análise de possíveis alterações desse parâmetro. A normalização da PTM pode ser obtida pela Equação 3.11.

$$PTM (20^{\circ}C) = PTM (T) * \left(\frac{\mu(20^{\circ}C)}{\mu (T)} \right) \quad \text{Equação 3.11}$$

Onde:

PTM (20°C) = Pressão transmembrana normalizada a 20 °C [F/L²];

PTM (T) = Pressão transmembrana à temperatura de permeação [F/L²];

μ (20 °C) = Viscosidade da água a 20 °C [cp];

μ (T) = Viscosidade da água à temperatura de permeação [cp];

Segundo a USEPA (2005), enquanto a temperatura de referência para os processos de MF e UF é de 20 °C, é comum referenciar o fluxo associado aos processos de NF e OI à temperatura de 25 °C, para efeitos de avaliação operacional. Nessa publicação também é proposto um fator de correção para a temperatura, Equação 3.12, a fim de normalizar o fluxo para esses tipos de membranas.

$$FCT = \exp \left[U * \left(\frac{1}{(T + 273)} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde:

FCT = Fator de correção para a temperatura;

T = Temperatura da água [°C];

U = Constante específica da membrana, fornecida pelo fabricante [1/K].

Como pode ser observado na Equação 3.12 o cálculo do FCT depende de uma constante específica da membrana. Nesta dissertação foram utilizadas membranas de OI e NF da empresa Dow Química/Filmtec, que propõe as Equações 3.13 e 3.14 para o cálculo do FCT para as membranas de OI e NF de sua fabricação (FILMTEC™, 2015a).

$$FCT = \exp \left[2640 * \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{(273 + T)} \right) \right]; T \geq 25^{\circ}C \quad \text{Equação 3.13}$$

$$FCT = \exp \left[3020 * \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{(273 + T)} \right) \right]; T \leq 25^{\circ}C \quad \text{Equação 3.14}$$

Onde:

FCT = Fator de correção para a temperatura;

T = Temperatura da água [°C];

De posse do FCT é possível calcular, para membranas de NF e OI, o fluxo de permeado normalizado ($J_p (25^{\circ}C)$) e a pressão transmembrana normalizada a $25^{\circ}C$ ($PTM (25^{\circ}C)$), por meio das Equações 3.15 e 3.16, respectivamente. Assim como no caso as membranas de MF e UF o fluxo e a PTM normalizados não representam a condição real de operação.

$$J_p (25^{\circ}C) = J_p (T) * FCT \quad \text{Equação 3.15}$$

Onde:

$J_p (25^{\circ}C)$ = Fluxo de permeado normalizado a $25^{\circ}C$ [$L^3/(L^2 * T)$];

$J_p (T)$ = Fluxo de permeado à temperatura de permeação [$L^3/(L^2 * T)$];

FCT = Fator de correção para a temperatura;

$$PTM(25^{\circ}C) = PTM(T) * FCT \quad \text{Equação 3.16}$$

Onde:

$PTM(25^{\circ}C)$ = Pressão transmembrana normalizada a $25^{\circ}C$ [F/L^2];

$PTM (T)$ = Pressão transmembrana à temperatura de permeação [F/L^2];

FCT = Fator de correção para a temperatura;

No caso das membranas de NF e OI, o fluxo específico normalizado também pode ser calculado pela Equação 3.10, de modo que a normalização do fluxo não ocorre somente em relação à temperatura, mas também em função da pressão transmembrana.

3.3.4 - Permeabilidade hidráulica

Alternativamente ao fluxo de permeado, a permeabilidade hidráulica (L_p) pode ser usada

para descrever a passagem de água pura pela membrana. Este parâmetro é muito útil para a comparação de diferentes tipos de membranas ou pressões transmembranas (Schäfer, 1999). Nos processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz, o fluxo permeado (J_p) é diretamente proporcional à PTM, dessa forma a permeabilidade hidráulica equivale ao fluxo específico normalizado, considerando o fluxo de permeado de água pura.

Convencionalmente, a permeabilidade hidráulica é definida graficamente levando-se em conta os fluxos de permeado obtidos em função de um intervalo apropriado de pressões transmembrana. A partir da regressão linear é possível calcular a equação da reta, e o coeficiente angular corresponde ao valor da permeabilidade hidráulica. Os dados de fluxo de permeado devem ser normalizados para uma temperatura de referência, para permitir a comparação entre os fluxos gerados. Portanto, o fluxo de permeado é função da pressão aplicada e da permeabilidade da membrana. A Tabela 3.7 apresenta valores típicos de permeabilidade hidráulica para os processos de MF, UF, NF e OI.

Tabela 3.7 – Valores típicos de permeabilidade hidráulica (Mulder, 1991).

Processo de Separação por Membrana	Permeabilidade (L/(m ² .h.bar)
Microfiltração (MF)	>50
Ultrafiltração (UF)	10 - 50
Nanofiltração (NF)	1,4 - 12
Osmose Inversa (OI)	0,005 – 1,4

3.4 - OBSTRUÇÃO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS

A obstrução da membrana, e conseqüente alterações das condições operacionais, ocorre devido ao acúmulo de soluto na sua superfície. Esse soluto pode provocar os fenômenos de polarização de concentração (PC), incrustação por matéria orgânica/inorgânica (*fouling*) e incrustação biológica (*biofouling*).

A polarização de concentração é um fenômeno intrínseco e inevitável dos PSM, uma vez que a superfície da membrana atua como uma barreira seletiva onde o soluto é retido. Esse soluto acumulado na superfície leva a um aumento da densidade superficial de cargas nessa região, gerando uma pressão osmótica no sentido da alimentação. Esse fenômeno cria processos difusivos forçando o soluto retornar para a solução, reduzindo a pressão

transmembrana e diminuindo o fluxo de permeado (USEPA, 2005). O soluto acumulado na superfície da membrana também cria uma região de maior viscosidade, gerando uma resistência adicional à passagem da água, reduzindo ainda mais a recuperação.

O efeito da polarização de concentração é mais expressivo quando o fluxo de alimentação da membrana é frontal, uma vez que nessa concepção ocorre maior acúmulo de soluto na superfície da membrana, enquanto no fluxo tangencial o soluto é mantido em suspensão, reduzindo o efeito da PC. Dessa forma, o fluxo tangencial minimiza o fenômeno de polarização de concentração, podendo estabilizar esse fenômeno e permitindo que o PSM ocorra em regime estacionário, ou seja, com fluxo de permeado constante (Mulder, 1991; Harber *et al.*, 2006).

A polarização de concentração provoca uma queda no fluxo de permeado, até que o regime estacionário seja atingido. Porém o que se observa na prática é um decréscimo contínuo do fluxo do permeado, indicando possíveis alterações na membrana. Essas alterações são incrustações (*fouling*), que podem levar a fluxos tão baixos que inviabilizem a aplicação do PSM (Harber *et al.*, 2006; Schneider e Tsutiya, 2001, entre outros). A Figura 3.12 ilustra o comportamento do fluxo de permeado ao longo do tempo, destacando os fenômenos de PC e *fouling* ao longo do tempo. A polarização de concentração é um processo reversível, ou seja, após a limpeza o fluxo retoma as condições iniciais, porém, a incrustação ou *fouling* pode ser parcial ou totalmente irreversível.

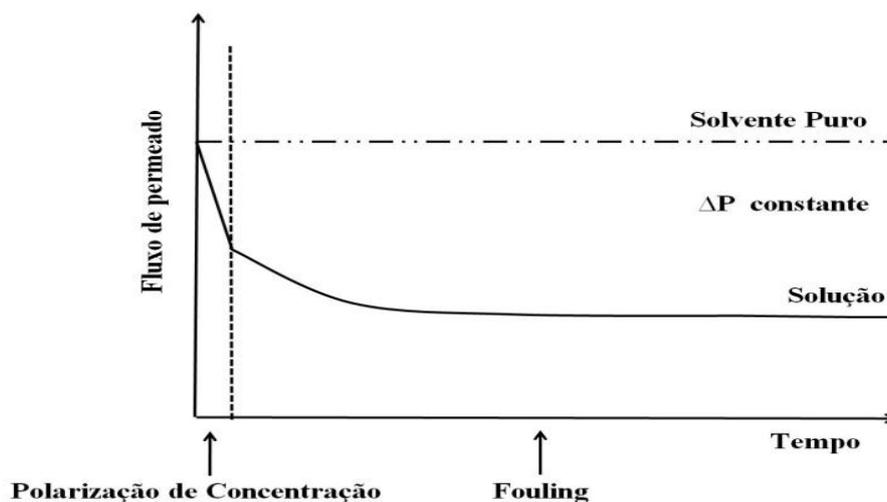


Figura 3.12 – Variação esquemática no fluxo de permeado com o tempo de operação ocasionada pela polarização de concentração e *fouling* (Harber *et al.*, 2006)

Compostos orgânicos como os ácidos fúlvicos e húmicos também podem ser adsorvidos ou depositados na superfície das membranas provocando variações no fluxo de permeado e modificando as características da superfície, como a hidrofobicidade e carga. Segundo Schäfer (1999) a presença de matéria orgânica natural (MON) e cálcio em águas superficiais podem causar obstruções graves nas membranas de nanofiltração.

Diante dos fenômenos de obstrução, a operação dos PSM depende da remoção periódica do material depositado na superfície da membrana, que neste trabalho será denominado de torta. Geralmente a torta é removida periodicamente por processos de retrolavagem. Essa técnica normalmente é aplicada em membranas de microfiltração e ultrafiltração, sendo indicada sempre que a pressão transmembrana ou o fluxo de permeado atingem valores pré-definidos. A retrolavagem é realizada pelo bombeamento do permeado através da membrana no sentido inverso ao da filtração.

Os sistemas de retrolavagem devem restaurar o fluxo da membrana em valores próximos ao valor inicial. Porém, o que se observa é que a cada retrolavagem é verificada uma redução progressiva em relação ao fluxo inicial, causada pelo acúmulo de material na superfície da membrana, que deve ser periodicamente removido por limpeza química (Schneider e Tsutiya, 2001). A Figura 3.13 representa a realização de ciclos de retrolavagem e a restauração decrescente do fluxo de permeado em relação ao fluxo de permeado inicial.

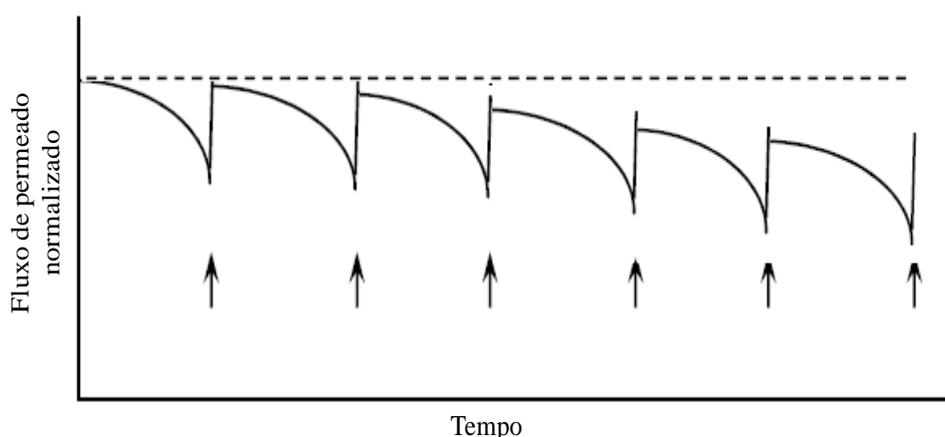


Figura 3.13 – Monitoramento do fluxo de permeado com representação dos ciclos de lavagem e restauração do fluxo (FILMTEC™, 2015a).

Para sistemas que operam com fluxo de fora para dentro (*out-in*) pode ser realizada a retrolavagem com ar comprimido, que pode ocorrer por meio do bombeamento do ar comprimido pelo canal de permeado, conforme ilustrado na Figura 3.14 (a) ou pela alimentação Figura 3.14 (b).

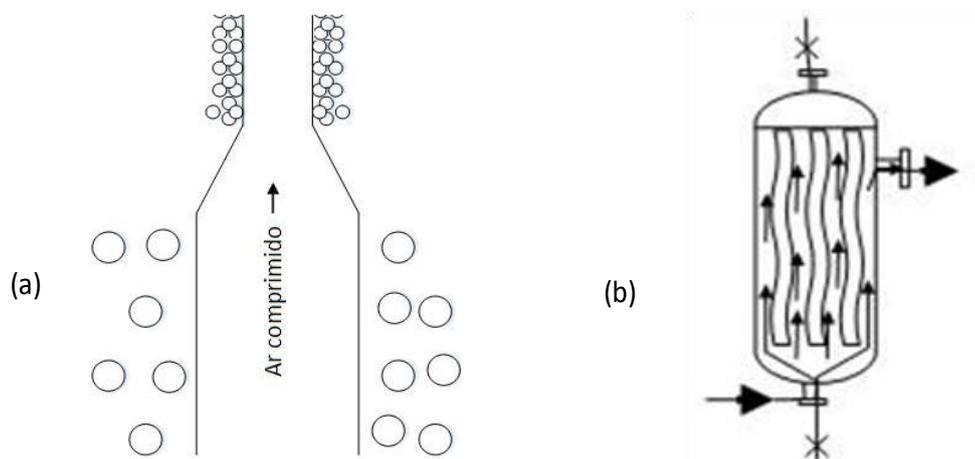


Figura 3.14 – (a) Retrolavagem com ar injetado pelo canal de permeado (Schneider e Tsutiya, 2001); (b) Retrolavagem com ar injetado pela alimentação (Kuraray, 2015)

Como pode ser percebido pela Figura 3.14(a), durante injeção de ar sob alta pressão, no interior da fibra, em sentido inverso à direção do fluxo de permeado, o deslocamento rápido da onda de expansão da fibra causada pelo pulso de ar comprimido desestrutura a torta, que se desprende da membrana. O material desprendido é removido do interior do módulo através da retrolavagem tangencial com o permeado (Schneider e Tsutiya, 2001). Já no segundo caso ilustrado pela Figura 3.14(b), ocorre o relaxamento da membrana (filtração é interrompida e o sistema é despressurizado) e o ar comprimido é injetado pelo canal de alimentação provocando uma agitação nas membranas, que estão soltas na parte inferior do módulo, e esse movimento auxilia o desprendimento da torta das paredes, além de facilitar a remoção de todo material que tenha ficado preso entre as fibras. Este esquema de limpeza foi utilizado neste trabalho.

Souza e Basu (2013) testaram e compararam o efeito combinado de lavagem com ar, retrolavagem e relaxamento da membrana (5 ou 15 min) na redução do *fouling* em uma membrana de ultrafiltração aplicada ao tratamento de água. A membrana utilizada era fabricada em PVDF, em fibra oca, modelo ZW-1 (Zenon/GE, Oakville, Canadá) com tamanho de poro de 0,04 μm e vazão de 30 mL/min. Foram adotadas pressões entre 0 e

0,6bar e a taxa de ar utilizada para a limpeza variou entre 0 e 15 L/min. O sistema foi operado com membrana submersa. A duração mais longa de relaxamento (15 min) da membrana apresentou vantagem para a redução da incrustação. A combinação dos três tipos de limpeza se mostrou superior na redução do *fouling*, quando comparada às outras possíveis combinações.

A retrolavagem normalmente não é aplicada em módulos espirais, devido ao possível comprometimento da estrutura da membrana e do bloqueio dos canais de alimentação por pedaços de torta que se desprenderiam durante o processo. Assim, no caso das membranas de NF e OI, que utilizam membranas semipermeáveis não porosas em módulos espirais, o controle da qualidade da alimentação deve ser rígido, geralmente há necessidade de um pré-tratamento que garanta uma redução significativa de partículas suspensas. A restauração das condições iniciais da membrana é realizada pela limpeza química.

Segundo Liikanen *et al.* (2002) a limpeza química é o método mais utilizado em membranas de NF, e deve ser eficaz contra a PC e a incrustação, garantindo a restauração e manutenção das características da membrana. A temperatura, pH, pressão, fluxo e concentração das substâncias utilizadas também são aspectos importantes durante a limpeza química. Assim, a escolha do produto químico depende das reações químicas necessárias para quebrar as ligações e as forças de coesão entre as membranas e o material que se deseja remover. Geralmente essas reações químicas são: hidrólise, saponificação, solubilização, dispersão, suspensão, sequestro, quelação, e peptização (Schäfer *et al.*, 2005; Trägårdh, 1989).

Chen *et al.* (2004) reforçam e complementam esse entendimento, afirmando que os produtos químicos utilizados durante a limpeza química devem, além de restaurar e manter as características da membrana, possuir as seguintes propriedades: liberar e dissolver incrustações da superfície da membrana; manter incrustações na forma dispersa e solúvel; não causar danos ao material da membrana; ser facilmente removido após a limpeza; ser quimicamente estável antes, durante e após o uso; ser economicamente viável.

Assim é importante realizar uma caracterização detalhada da água bruta, e dessa forma, prever qual o tipo de material que deverá ser removido durante a limpeza e o produto químico adequado para esse fim. Antes de se realizar a limpeza também é importante

conhecer os limites máximos e mínimos de temperatura e pH suportados pela membrana, bem como a resistência da membrana e de todos os componentes do sistema aos produtos químicos utilizados. Por exemplo: alguns ácidos e desinfetantes utilizados podem oxidar outros componentes do sistema; alguns surfactantes podem ser adsorvidos sobre as membranas de poliamida provocando a redução do fluxo de permeado, além disso essas membranas também não são resistentes à ação de oxidantes e desinfetantes fortes como peróxido de hidrogênio e hipoclorito (Trägardh, 1989).

A Tabela 3.8 apresenta alguns produtos químicos e concentrações comumente utilizadas, além de uma breve descrição da ação da limpeza desses produtos.

Tabela 3.8 – Produtos químicos e concentrações comumente utilizados na limpeza de membranas e suas ações de limpeza Chen *et al* (2004).

Produto químico	Fórmula química	Concentração (%)	Ação de limpeza
Ácido	HCl;	0,1 – 0,2	Dissolver precipitações de sais inorgânicos
	HNO ₃	0,3 – 0,5	
	H ₃ PO ₄	0,3 – 0,5	
	Ácido cítrico	1,0 – 2,0	
Carbonato	Na ₂ CO ₃	0,5 – 1,0	Estabilizar o pH da solução de limpeza
	NaHCO ₃		
Desinfetante	H ₂ O ₂	0,1	Inativação de microrganismos
	NaOCl	0,002 – 0,02	
	Na ₂ SO ₃	0,25	
Enzima	Lipase	-	Quebrar compostos orgânicos de elevado peso molecular
	Protease		
Hidróxido	NaOH	0,5 – 1,0	Remover incrustações orgânicas
	KOH		
Polifosfato	Fosfato polimérico	-	Dispersante; solubilização de carbonatos; conectar-se a íons de sais; regular pH; emulsão de gorduras
Surfactantes	EDTA –Na	-	Melhorar o enxágüe; melhorar o contato entre solução de limpeza química e as incrustações; minimizar quantidade de água necessária; reduzir tempo de enxágüe
	EDTA + NaOH		
	EDTA-Na ₄ +NaOH		

Definidas as características da limpeza química, é importante determinar com qual frequência esse procedimento será realizado. A adoção de limpezas com frequência maior do que a necessária irá refletir no custo com a aquisição de produtos químicos, no consumo de permeado, e no aumento do tempo de parada da planta para limpeza, reduzindo assim produção efetiva, entre outros. Em contrapartida, se as limpezas forem realizadas com uma frequência menor do que a necessária, poderão ocorrer processos de incrustação ou *fouling* parcial ou totalmente irreversível, e conseqüentemente, a redução da vida útil da membrana.

3.5 - DESEMPENHO OPERACIONAL DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS – FLUXO DE PERMEADO, RECUPERAÇÃO E PRESSÃO TRANSMEMBRANA

O desempenho operacional dos processos de separação por membranas é avaliado por uma série de parâmetros, destacando-se: o fluxo de água através das membranas, a recuperação, a rejeição, as pressões de trabalho, a pressão transmembrana, as vazões de alimentação, de permeado e de concentrado. Esses parâmetros variam em função do material e das características da membrana, tipo de fluxo adotado, qualidade da água de alimentação, temperatura, entre outros.

O ajuste desses parâmetros é essenciais para a otimização dos processos de separação por membranas em termos de produção, qualidade do permeado produzido, gasto de energia elétrica e vida útil do sistema. Segundo Wang *et al.* (2008) a qualidade da matéria prima (água), tipos de membrana e as condições de retrolavagem são significativos para manter estabilidade da pressão transmembrana e a produção de permeado por longos períodos de operação.

Foram revisados alguns estudos de ultrafiltração, osmose inversa e nanofiltração a fim de se avaliar o desempenho em relação aos parâmetros operacionais. Para melhor visualização, os principais parâmetros, de cada estudo selecionado, estão resumidos na Tabela 3.9, sendo posteriormente tecidos alguns comentários sobre as principais conclusões e detalhes dos experimentos.

Tabela 3.9 – Desempenho operacional dos processos de separação por membranas

Membrana		Operação	Escala	Matriz	Fluxo de permeado L/(h.m ²)	Pressão transmembrana	Recuperação (%)	Referência
Tipo	Modelo/Material							
UF	Poliacrilonitrila	Tangencial	Piloto	Reservatório Binxian, China	165 -210	100 kPa (1bar)	-	Xia <i>et al.</i> (2004)
UF	PVDF – Fluoreto de polivinilideno PSF – polisulfona	Frontal	Bancada	Água deionizada contaminada com <i>E. coli</i>	PVDF: 287 – 321 PSF: 353	304 kPa (3bar)	-	Ribeiro <i>et al.</i> 2004
UF Fibra oca	AC – Acetato de celulose; PES – Polietersulfona	Tangencial	Piloto	Rio Himeji, Japão	AC: 70 – 120 PES: 20 -35	50 kPa (0,5bar)	AC - 82- 95 PES – 84 -94	Nakatsuka <i>et al.</i> (1996)
UF Espiral	PW4040F (GE Osmonics) polietersulfona	Tangencial	Piloto	Água decantada da ETA ABV	24,3	94,2 kPa (0,9bar)	90,6	Oliveira (2010)
UF Espiral	GK-4040F (GE Osmonics)	Tangencial	Piloto	Reservatório Guarapiranga, SP	19,7	467 kPa (4,7bar)	84,4	Mierzwa <i>et al.</i> (2008b)
NF Espiral	NF270 - Poliamida sobre um suporte de polissulfona	Tangencial	Piloto	Águas da indústria de papel e celulose	80 - 125	5,6 – 9,5 bar	60 -90	Mänttari <i>et al.</i> (2004)
OI e NF Espiral	2 NF (NF90 e NF270) – poliamida sobre um suporte de polissulfona; 1 OI – Poliamida (BW 30)	Frontal	Bancada	Águas da produção de petróleo – Colorado, EUA	NF270: 40 - 110 NF90: 7 - 17 BW 30: 7,5 - 15	1,4 – 7 bar	NF270: 31-84 NF90: 8-13 BW 30: 6-13	Mondal e Wickramasinghe (2008)
NF Espiral	NF90 - Poliamida sobre um suporte de polissulfona	Tangencial	Bancada	Água pura; Água contaminada com fenol e ácido malônico	NF90: 45 -145	4 - 16 bar	-	Arsuaga <i>et al.</i> (2008)
OI e NF	3 OI (BW 30, XLE BWRO e AD SWRO) – poliamida 1 OI (CE BWRO) – acetato de celulose; 2 NF (NF90 e NF270) – poliamida sobre um suporte de polissulfona;	Tangencial	Bancada	Água deionizada contaminada com BFA	BW 30 – 26 XLE BWRO – 59 AD SWRO - 7 CE BWRO – 22 NF270 – 121; NF90 - 61	10 bar	-	Yüksel <i>et al.</i> (2013)
NF Espiral	NF270 – poliamida DESAL DK – poliamida	Tangencial	Bancada	Água deionizada + pH (6,5 e 10,5) Água lago Paranoá (microfiltrada) + pH (10,5)	NF270: 142 - 157 DESAL DK: 42-71	8,3 bar	-	Schleicher (2013)

Legenda: NF – nanofiltração; UF – ultrafiltração; OI – osmose inversa; BFA – bisfenol-A

Xia *et al.* (2004) avaliaram a adoção de sistema com coagulação e coagulação seguida de filtro de areia, precedendo a ultrafiltração. O estudo foi realizado em escala piloto, tratando a água superficial do Reservatório Binxian na China, com membranas de fibra oca e feitas de poliácridonitrila, *MWCO* de 50000 Daltons. O coagulante utilizado foi o cloreto de polialumínio (PAC). O sistema foi operado em fluxo tangencial, pressão transmembrana constante de 100kPa (1bar), a filtração ocorria de dentro para fora da membrana e a retrolavagem ocorria no sentido inverso com duração de 45 segundos, em intervalos de 30 a 80 minutos. Foram testadas 6 concentrações de coagulante (0, 1, 2, 3, 4 e 5 mg/L).

Segundo os Autores, surpreendentemente, em 5 das 6 concentrações testadas a aplicação direta da UF apresentou melhores resultados em relação à produção de fluxo de permeado, quando comparada aos resultados dos experimentos com pré-tratamento com coagulação e filtro de areia. Esse fato é explicado, pelos Autores, pelo princípio de funcionamento da UF, a exclusão por tamanho. Quando água bruta é coagulada, assume-se a possibilidade da existência de diferentes tamanhos de flocos, enquanto, nos processos de coagulação e filtração em areia, a fração de flocos de grande porte é removida pelo filtro de areia, e o que resta é um material coloidal de tamanho pequeno, que tem dimensões próximas dos poros da membrana de UF, que por sua vez são obstruídos, provocando a incrustação. No caso do processo de coagulação seguido de UF, as partículas com dimensões maiores do que os poros da membrana formam uma camada facilmente removível e permeável na sua superfície, onde colóides, algas e outros ficam retidos, e os poros não são bloqueados.

O comportamento de dois tipos de membranas de UF de fibra oca (uma fabricada em acetato de celulose e outra de polietersulfona) foi avaliado por Nakatsuka *et al.* (1996), em escala piloto. A matriz utilizada foi água de um rio à jusante de Himeji no Japão e foram adotadas, para ambas as membranas, as seguintes condições de operação: PTM constante em 50 kPa (0,5bar), intervalos de retrolavagem de 30 min e pressão de retrolavagem de 90kPa (0,9bar) a 100kPa (1bar). O sistema foi operado com fluxo tangencial.

Ao analisar a produtividade e a qualidade da água tratada, Nakatsuka *et al.* (1996) concluíram que o uso da UF (fibra oca) para o tratamento de água é muito dependente do material da membrana, das condições operacionais e da qualidade da água bruta. O fluxo na membrana de acetato de celulose, mais hidrofílica, foi maior do que o da membrana de polietersulfona, mais hidrofóbica, sob as mesmas condições operacionais, sendo que a

diferença entre os fluxos se torna maior quanto menor for a recuperação. Ainda segundo os Autores, no caso da membrana de acetato de celulose, a pressão de retrolavagem deve ser pelo menos duas vezes maior do que a pressão de filtração para que seja mantido fluxo estável com alta recuperação. O *fouling* ocorrido devido à alta turbidez e elevada concentração de compostos orgânicos foi responsável pela redução de fluxo e pelo aumento da remoção desses compostos, devido à formação de uma camada de torta.

Oliveira (2010) avaliou o desempenho do processo de ultrafiltração no tratamento da água decantada produzida pela ETA Alto da Boa Vista (ETA ABV), que se utiliza do processo convencional para o tratamento das águas do Reservatório Guarapiranga, manancial degradado da Região Metropolitana de São Paulo. Nos experimentos foi utilizado um módulo de membrana em espiral, modelo PW4040F (GE Osmonics), fabricada em polietersulfona, com 7,9 m². O sistema foi operado por aproximadamente 3000 horas, a cada 24 horas de operação era realizada um enxágue da superfície da membrana e mensalmente, ou sempre que a pressão excedesse o valor de 200kPa (2bar), era realizada a limpeza química. O fluxo médio normalizado foi de $24,3 \pm 2,2$ L/(h.m²) a 25°C, a pressão transmembrana de $94,2 \pm 6,6$ kPa (0,9bar) e a recuperação de $90,6 \pm 0,9\%$.

Nakatsuka *et al.* (1996) e Oliveira (2010) usaram membranas de polietersulfona em seus experimentos. Comparando esses dois estudos, Tabela 3.9, o fluxo permeado e a recuperação são próximos, porém a PTM do primeiro estudo foi 94,2 kPa (0,9bar), significativamente superior ao segundo, 50 kPa (0,5bar). Mierzwa *et al.* (2008b) destacam que a pressão necessária para manter certo fluxo em membranas de fibra oca é muito inferior à espiral, portanto, o custo operacional para membranas em espiral pode ser maior devido ao custo de energia, porém a qualidade da água produzida deve ser considerada.

Utilizando membrana de UF enrolada em espiral Mierzwa *et al.* (2008b) realizaram um estudo em escala piloto para avaliar o tratamento da água do Reservatório Guarapiranga, São Paulo. O pré-tratamento foi realizado por uma unidade de filtro de areia para remoção de material grosseiro. A operação da instalação piloto ocorreu ao longo de 3400h com o objetivo de avaliar desempenho operacional, frequência de limpeza e remoção de contaminantes. A membrana utilizada, GK-4040F (GE Osmonics), apresentava *MWCO* de 3500Daltons. O fluxo de permeado obtido foi próximo ao especificado pelo fabricante, 19,7L/(h.m²), com PTM de 467kPa (4,7bar) e 85% de recuperação média.

Mierzwa *et al.* (2008b) e Oliveira (2010), avaliaram a aplicação de membranas de UF em espiral, com características semelhantes, para o tratamento da água do reservatório Guarapiranga, porém o primeiro estudo avaliou o tratamento direto da água do reservatório e o segundo utilizou um pré-tratamento com decantação. Comparando os dois estudos, Tabela 3.9, percebe-se que o pré-tratamento adotado por Oliveira (2010) forneceu valores superiores de fluxo de permeado e a recuperação, mesmo com pressão transmembrana expressivamente inferior, de apenas 94,2 kPa (0,9bar), enquanto a PTM utilizada no estudo de Mierzwa *et al.* (2008b) foi de 467kPa (4,7bar).

As membranas de NF e OI são exigentes em relação à qualidade da água de alimentação, necessitando de algum tipo de pré-tratamento. Geralmente, os processos convencionais apresentam dificuldades em manter a qualidade da água filtrada constante, dessa forma as membranas de UF têm se apresentado como uma opção promissora para o pré-tratamento da água de alimentação da OI e também da NF.

Mänttari *et al.* (2004) utilizaram uma membrana de UF (Membrana C30 Microdyn-Nadir GmbH, MWCO de 30000Daltons) como pré-tratamento para a realização de experimentos com a membrana NF270, membrana hidrofílica com elevada permeabilidade. Os Autores avaliaram o tratamento de três tipos água de alguns equipamentos da indústria de papel e celulose, além do efluente dessa indústria. O fluxo de permeado da NF270 se manteve relativamente constante na ordem de 100(L/h.m²) e a recuperação chegou a 90% depois de 9 dias de operação, sem necessidade de limpeza. Os experimentos demonstram que o fluxo foi altamente afetado pela temperatura, pois quando a temperatura foi reduzida de 65°C para 37°C o fluxo diminuiu de 125 para 92L/hm².

O desempenho das membranas de nanofiltração NF270 e NF90, e da membrana BW30 de osmose inversa para a produção de água a partir de água altamente contaminada, proveniente da fabricação de óleo e gás, foi avaliado por Mondal e Wickramasinghe (2008). O sistema, em escala de bancada, foi operado com fluxo frontal utilizando em cada experimento 500 mL de água e as pressões adotadas foram 1,4 e 7bar. Os ângulos de contato das membranas foram medidos a fim de se avaliar o efeito da hidrofilicidade da membrana em relação à incrustação. A membrana NF270 apresentou o menor ângulo de contato, indicando que ela era a membrana mais hidrofílica. Para uma dada pressão o fluxo de permeado foi maior para a membrana NF270 e menor para a BW30, porém a membrana

BW30 apresentou melhor qualidade do permeado, como esperado, pois esta última é uma membrana de OI. Foi verificada também redução do fluxo de permeado entre os experimentos, indicando a formação de incrustação da membrana.

A membrana NF90 também foi utilizada por Arsuaga *et al.* (2008) para avaliar o efeito da PTM no fluxo de permeado para duas diferentes situações: água pura e água contaminada com fenol (pH entre 5,15 e 5,38) e ácido malônico (pH entre 2,48 e 2,69). Foram usadas concentrações de 200, 300 e 400mg/L dos compostos analisados e a PTM variou entre 0,5 e 16,6bar. Em todos os casos houve aumento do fluxo com o aumento da PTM e redução do fluxo de permeado com o aumento da concentração dos compostos orgânicos adicionados. O fluxo de permeado variou entre 30 e 120L/(h.m²), para os dois compostos utilizados. O fluxo de permeado variou linearmente com a PTM quando água pura foi utilizada para alimentação do sistema, sendo obtidos valores entre 45 e 145L/(h.m²).

Yüksel *et al.* (2013) avaliaram a permeabilidade e o fluxo de permeado das membranas de nanofiltração NF270, NF90 e de outras membranas de OI, sendo uma fabricada em acetato de celulose (CE BWRO) e 3 em poliamida (BW 30, XLE BWRO e AD SWRO). Segundo os Autores, o fluxo de permeado foi fortemente influenciado pelo tamanho dos poros das membranas, juntamente com a pressão aplicada durante o processo. Em suas investigações a membrana NF270 produziu os maiores fluxos de permeado, 121L/(h.m²), devido à maior dimensão dos poros, o segundo maior fluxo foi obtido pela NF90, 61L/(h.m²). As membranas OI apresentaram menor fluxo de permeado, uma vez que esse tipo de membrana apresenta uma estrutura mais densa. Os fluxos de permeado foram compatíveis com os resultados de permeabilidade medidos pelos Autores, 14,86L/(h.m².bar) para a membrana NF270 e 6,05L/(h.m².bar) para a NF90, as membranas de OI apresentaram os menores valores de permeabilidade, que variaram entre 0,85 e 5,91L/(h.m².bar).

No Distrito Federal, Schleicher (2013) comparou o desempenho da membrana NF270 e DESAL-DK em relação ao fluxo de permeado. O trabalho experimental foi desenvolvido em escala de bancada, com fluxo tangencial e cada experimento teve duração de 8 horas. Foram avaliados dois valores de pH (6,5 e 10,5), utilizando água deionizada enriquecida com BFA como matriz. Em todos os experimentos a membrana NF270 apresentou fluxo permeado superior ao da membrana DESAL-DK, principalmente em função do diâmetro médio dos poros, já que a NF270 apresenta tamanho médio de poro elevado (próxima a

1nm), enquanto na DESAL-DK o diâmetro médio dos poros é de cerca de 0,5 nm.

Schleicher (2013) verificou aumento no fluxo permeado, para as duas membranas, quando o pH utilizado era de pH de 10,5. No caso da membrana NF270 o fluxo de permeado obtido pelo Autor aumentou de 142L/(h.m²) em pH de 6,5, para 157L/(h.m²) em pH de 10,5. Comparativamente, Yüksel *et al.* (2013), trabalhando com pH entre 6 e 6,5, obtiveram fluxo de permeado inferior, 121L/(h.m²), para a mesma membrana, trabalhando com pressões superior (10 bar). Os dois estudos foram realizados em escala de bancada e utilizaram como matriz água deionizada contaminada com BFA, porém a concentração adotada por Yüksel *et al.* (2013) foi 100 vezes maior, o que pode ter influenciado negativamente o fluxo de permeado.

Os estudos mostram que o desempenho operacional dos PSM depende de vários fatores, como a qualidade da água de alimentação, condições operacionais, material da membrana, configuração hidráulica, frequência e procedimento de limpeza, entre outras. Dessa forma, o desenvolvimento de estudos relacionados à avaliação e otimização de parâmetros operacionais se torna importante para a disseminação dessa tecnologia em escala real.

3.6 - REJEIÇÃO A SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A presença de microrganismos e de substâncias como cálcio, nitrato, matéria orgânica, entre muitas outras, é comum nos mananciais utilizados para abastecimento. Dessa forma, o conhecimento do potencial dos PSM na rejeição dessas impurezas é relevante para o tratamento de água de consumo humano.

Dessa forma, nesse item foram selecionados alguns estudos que contemplam, principalmente, a rejeição de alguns parâmetros que foram avaliados durante a fase experimental do presente trabalho, exceto do BFA que será tratado no item 3.7. Os trabalhos relacionados às membranas de UF estão resumidos na Tabela 3.10 e a Tabela 3.11 resume os trabalhos de OI e NF. Essa divisão ocorreu em função das características das membranas e teve o objetivo de facilitar a apresentação dos trabalhos analisados. Vale ressaltar que alguns desses estudos já foram discutidos no item anterior, nesses casos, serão realizadas apenas complementações relevantes, quando pertinente.

Tabela 3.10 – Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos em membranas de ultrafiltração

Contaminante	Membrana		Matriz	Operação	Escala	Concentração Alimentação	Rejeição (%)	Referência
	Tipo	Material/Modelo						
Coliformes NMP/100mL	UF (espiral)	GK-4040F (Osmonics GE Water)	Reservatório Guarapiranga, SP	Tangencial	Piloto	4520	C Total – 100 <i>E coli</i> – 100	Mierzwa <i>et al.</i> (2008b)
	UF (Fibra oca)	Polietersulfona	Rios e Lagos de Giron, Equador	-	Real	900	≈100	Arnal <i>et al.</i> (2007)
	UF (plana)	PVDF – Fluoreto de polivinilideno (Synder)	Lago Guaíba, RS	-	Bancada	1100000	C Total ≈100 <i>E coli</i> ≈100	Ghiggi <i>et al.</i> (2011)
	UF (Fibra oca)	Poliacrilonitrila	Reservatório Binxian, China	Tangencial	Piloto	160	C Total – 100	Xia <i>et al.</i> (2004)
	UF (fibra oca)	AC – acetato de celulose; PES – polietersulfona	Rio Himeji, Japão	Tangencial	Piloto	500 - 2000	<i>E coli</i> – 100	Nakatsuka <i>et al.</i> (1996)
	UF (espiral)	polietersulfona (TriSep Corporation)	Reservatório Canales, Espanha	Tangencial	Piloto	170.000	C Total – 100 <i>E coli</i> – 100	Rojas <i>et al.</i> (2008)
Turbidez (UT)	UF (espiral)	GK-4040F (Osmonics GE Water)	Reservatório Guarapiranga, SP	Tangencial	Piloto	2,78	94,96	Mierzwa <i>et al.</i> (2008b)
	UF	Poliacrilonitrila	Reservatório Binxian, China	Tangencial	Piloto	23	PAC + UF – 99,6 PAC + FA + UF – 99,6	Xia <i>et al.</i> (2004)
	UF (fibra oca)	AC – Acetato de celulose; PES – Polietersulfona	Rio Himeji, Japão	Tangencial	Piloto	5-67	AC ≈ 100; PES ≈ 100	Nakatsuka <i>et al.</i> (1996)
	UF (Fibra oca)	Polietersulfona	Rios e Lagos de Giron, Equador	-	Real	0,85	67,1	Arnal <i>et al.</i> (2007)
	UF (plana)	PVDF – Fluoreto de polivinilideno (Synder)	Lago Guaíba, RS	-	Bancada	0,44-0,65	30,3	Ghiggi <i>et al.</i> (2011)
	UF (espiral)	PW4040F (GE Osmonics) polietersulfona	Água decantada da ETA ABV	Tangencial	Piloto	0,76	92,7	Oliveira (2010)
	UF (espiral)	Polietersulfona (TriSep Corporation)	Reservatório Canales, Espanha	Tangencial	Piloto	6,4	96,25	Rojas <i>et al.</i> (2008)
Carbono org. dissolvido (mg/L)	UF (Fibra oca)	Poliacrilonitrila	Reservatório Binxian, China	Tangencial	Piloto	5,3	PAC + UF – 17 PAC + FA + UF – 30,2	Xia <i>et al.</i> (2004)
Carbono orgânico total (mg/L)	UF (fibra oca)	AC – acetato de celulose; PES – polietersulfona	Rio Himeji, Japão	Tangencial	Piloto	1,9 – 12,8	AC: 47,4 – 74,2 PES: 36,8 – 82,8	Nakatsuka <i>et al.</i> (1996)

Tabela 3.10 – Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos em membranas de ultrafiltração (Continuação)

Contaminante	Membrana		Matriz	Operação	Escala	Concentração Alimentação	Rejeição (%)	Referência
	Tipo	Material/Modelo						
Carbono orgânico total (mg/L)	UF (espiral)	PW4040F (GE Osmonics) polietersulfona	Água decantada da ETA ABV	Tangencial	Piloto	2,46	11,2	Oliveira (2010)
	UF (Fibra oca)	Poliacrilonitrila	Reservatório Binxian, China	Tangencial	Piloto	5,7	PAC + UF – 24,6 PAC + FA + UF – 42,1	Xia <i>et al.</i> (2004)
	UF (espiral)	GK-4040F (Osmonics GE Water)	Reservatório Guarapiranga, SP	Tangencial	Piloto	4,6	85,27	Mierzwa <i>et al.</i> (2008b)
Clorofila (ug/L)	UF (Fibra oca)	AC – acetato de celulose	Solução preparada	Tangencial	Bancada	60	100	Campinas e Rosa (2010)
Nitrato (mg/L)	UF (Fibra oca)	Poliacrilonitrila	Reservatório Binxian, China	Tangencial	Piloto	1,01	PAC + UF – 0 PAC + FA + UF – 10,9	Xia <i>et al.</i> (2004)
Potássio (mg/L)	UF (Fibra oca)	Poliacrilonitrila	Reservatório Binxian, China	Tangencial	Piloto	3,9	PAC + UF – 6,7 PAC + FA + UF – 6,6	Xia <i>et al.</i> (2004)
Dureza Total (mg/L)	UF	GK-4040F (Osmonics GE Water)	Reservatório Guarapiranga, SP	Tangencial	Piloto	33,8	10,83	Mierzwa <i>et al.</i> (2008b)
	UF (espiral)	PW4040F (GE Osmonics) polietersulfona	água decantada da ETA ABV	Tangencial	Piloto	27,83	0	Oliveira (2010)
	UF (Fibra oca)	Polietersulfona	Rios e Lagos de Giron, Equador	-	Real	57,1	3,3	Arnal <i>et al.</i> (2007)
Cloreto (mg/L)	UF (espiral)	PW4040F (GE Osmonics) polietersulfona	água decantada da ETA ABV	Tangencial	Piloto	23,36	20,29	Oliveira (2010)
Cálcio (mg/L)	UF (Fibra oca)	Poliacrilonitrila	Reservatório Binxian, China	Tangencial	Piloto	30,69	PAC + UF – 4 PAC + FA + UF – 0	Xia <i>et al.</i> (2004)
Condutividade (µS/cm)	UF (espiral)	PW4040F (GE Osmonics) polietersulfona	água decantada da ETA ABV	Tangencial	Piloto	142	2,2	Oliveira (2010)
Magnésio (mg/L)	UF	GK-4040F (Osmonics GE Water)	Reservatório Guarapiranga, SP	Tangencial	Piloto	0,020	50	Mierzwa <i>et al.</i> (2008b)

Legenda: ≈ Aproximadamente; UF – ultrafiltração; PAC – Coagulação com cloreto de polialumínio; FA – Filtro de areia

Observando a Tabela 3.10 é possível perceber que as membranas de UF apresentam excelente rejeição de coliformes totais, *Escherichia coli* e turbidez, independentemente, do tipo, do fluxo e do material utilizado na fabricação das membranas. Por outro lado, a remoção de matéria orgânica (COD e COT) se mostrou dependente do tipo de membrana utilizado. Além disso, a rejeição de nutrientes, dureza, condutividade e íons em geral, não ocorre de forma significativa, fato já esperado, em função das características das membranas de UF. Os trabalhos destacados à seguir reforçam esse aspecto.

Mierzwa *et al.* (2008b) e Oliveira (2010) trabalharam com sistemas semelhantes, porém, o primeiro utilizou como matriz água do reservatório Guarapiranga e o segundo água decantada da ETA Alto da Boa Vista, que é abastecida pelo mesmo reservatório. Os resultados obtidos nos dois trabalhos não apresentaram grandes divergências, exceto em relação à rejeição de COT, que foi muito superior quando se utilizou água diretamente do reservatório. Esse resultado ocorreu provavelmente devido a maior concentração de matéria orgânica na alimentação do sistema descrito por Mierzwa *et al.* (2008b) e as características da membrana utilizada. A concentração de COT no permeado relatada por Mierzwa *et al.* (2008b) foi, em média, de 0,7mg/L, enquanto Oliveira (2010) obteve 2,18mg/L de COT.

Rojas *et al.* (2008) monitoraram a qualidade do permeado de uma instalação piloto de ultrafiltração, operando de forma contínua por 180 dias e tratando água superficial de um reservatório de água doce. O sistema era dotado de membrana em espiral de polietersulfona, fluxo 54 L/hm², PTM de 20 kPa (0,2bar) e retrolavagem periódica. O número médio de partículas entre 2 e 125 µm no permeado foi de 50 partículas/mL, entretanto, foi verificado aumento do número de partículas após as retrolavagens e um aumento ainda mais significativo após a limpeza química da membrana, porém, esses picos foram de curta duração. A remoção de bactérias heterotróficas foi de 99,9% (valor na alimentação de 3.750.000NMP/mL), de *E.coli* foi de 100% (valor na alimentação de 170.000NMP/100mL) e de turbidez de 96,25% (valor na alimentação de 6,4UT), demonstrando o alto potencial da tecnologia para a remoção desses contaminantes. Contudo, a remoção de matéria orgânica foi de apenas 42%, sendo observado que a qualidade do permeado variou de forma linear com a qualidade da água bruta, o que pode representar um risco de formação de subprodutos após a desinfecção.

Uma estação de tratamento de água de UF em funcionamento somente com pressão hidrostática de 250 kPa (2,5bar), ou seja, aproveitando as condições topográficas da região, sem bombeamento, foi monitorada por Arnal *et al.* (2007) em Giron, Equador. O sistema operava com membranas de fibra oca, de polietersulfona, com capacidade de produção de 2000 L/h. O monitoramento da qualidade da água bruta, concentrado e permeado foi realizado por seis meses, e apresentou bons resultados em relação à turbidez, que foi reduzida de 0,85 UT na alimentação para 0,28 UT após a UF, porém, a remoção de alcalinidade e dureza foram muito baixa ou até mesmo inexistente.

Campinas e Rosa (2010) avaliaram a remoção de *Microcystis aeruginosa* por uma membrana de fibra oca, hidrofílica de UF, com *MWCO* de 100.000Da, operada com fluxo tangencial em escala de bancada. A clorofila-a foi utilizada para avaliar a eficiência de remoção global de células de cianobactérias. As células de *Microcystis aeruginosa* foram cultivadas em laboratório em diferentes idades de crescimento (1, 2, 3 e 4 meses de idade). As suspensões utilizadas para alimentar a membrana foram preparadas com essas culturas, água deionizada e cloreto de potássio, com condutividade de 260 μ s/S e pH de 7. Os Autores avaliaram a liberação de microcistina e também à incrustação da membrana por matéria orgânica proveniente desses organismos durante a ultrafiltração. A lise celular ocorreu em todas as fases de crescimento celular, predominando nas culturas mais antigas.

Os Autores obtiveram rejeições de 33% para os experimentos realizados com culturas de um mês de idade, enquanto, as culturas com três meses apresentaram rejeições de 65%. A explicação apresentada para a rejeição de microcistina por ambas as culturas é a interação da matéria orgânica algogênica e microcistina, que confere propriedades de rejeição para a membrana hidrofílica. A membrana apresentou baixa adsorção de microcistina, porém a sua rejeição aumentou na presença de MO. O tipo, e não a concentração global de sais e matéria orgânica, determinou a incrustação da membrana. A água de alimentação preparada com a cultura com um mês de idade (rica em polissacarídeos e íons polivalentes) apresentou maior potencial de incrustação da membrana do que a suspensão de 3 meses (rica em proteínas e com menor teor de íons polivalentes), no entanto a qualidade do permeado se manteve constante. Os valores de turbidez na alimentação variaram entre 2,5 e 5,3UT e de clorofila-a variaram entre 17,4 e 28,0 μ g/L. A remoção de clorofila-a e de turbidez foi de 100 e 97%, respectivamente, independente do aumento da concentração de clorofila-a na alimentação ao longo do processo de filtração.

Tabela 3.11 – Remoção de parâmetros físico-químicos e microbiológicos por osmose inversa e nanofiltração

Contaminante	Membrana		Matriz	Escala	Concentração Alimentação	Rejeição (%)	Referência
	Tipo	Material/Modelo					
Carbono org. dissolvido (mg/L)	NF	NF45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 8,5 DL 5 – 9,1	NF 45 ≈ 100 DL 5 ≈ 100	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Carbono dissolvido total (mg/L)	OI e NF	NFT50 – piperazina de amido	Água com <i>Microcystis Aeruginosa</i>	Bancada	4,0	NFT50 – 72,5 e 49,6	Teixeira e Rosa (2006)
	NF	NF270 - Poliamida e suporte de polissulfona	Águas da indústria de papel e celulose	Piloto	CA – 407 CN – 445	CA – 64,4 CN – 94,9	Mänttari <i>et al.</i> (2004)
Carbono org. total (mg/L)	OI e NF	NF90 – Poliamida NF270 – Poliamida 1 OI – Poliamida (BW 30)	Águas da produção de petróleo – Colorado, EUA	Bancada	136,4	NF90 – 34,2 NF270 – 28,1 BW 30 – 66,9	Mondal e Wickramasinghe (2008)
	OI e NF	BW30 – Poliamida NF270 – Poliamida	Água superficial (Mareu sub village, Tanzânia)	Piloto	2,8	BW30 ≈ 98 NF270 ≈ 98	Shen <i>et al.</i> (2015)
	OI e NF	NF90 – Poliamida NF 200 – Poliamida XLE – Poliamida CTA – Triacetato de celulose TFC-HR – Poliamida	Efluente secundário microfiltrado	Bancada	9,2	NF90 – 90,6 – 93,2 NF 200 – 85,0 – 85,8 XLE – 92,4 – 94,9 CTA – 88,4 – 91,6 TFC-HR – 92,4 – 94,9	Xu <i>et al.</i> (2006)
Absorbância 254 nm	OI e NF	NFT50 – piperazina de amido	Água com <i>Microcystis Aeruginosa</i>	Bancada	0,042	NFT50 – 92,9	Teixeira e Rosa (2006)
	OI e NF	NF90 – Poliamida NF 200 – Poliamida XLE – Poliamida CTA – Triacetato de celulose TFC-HR – Poliamida	Efluente secundário microfiltrado	Bancada	14,8	NF90 – 98,1 – 98,2 NF 200 – 90,4 – 90,6 XLE – 97,3 – 99,0 CTA – 85,6 -85,7 TFC-HR – 94,6 - 96,4	Xu <i>et al.</i> (2006)
Clorofila (µg/L)	OI e NF	NFT50 – piperazina de amido	Água com <i>Microcystis Aeruginosa</i>	Bancada	52,6	NFT50 – 100	Teixeira e Rosa (2006)
Nitrato (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida ESPA4 – poliamida NF90 – Poliamida TFC-S – Poliamida	Água subterrânea Salobra, Austrália	Piloto	19	BW30 – 90,6 ESPA4 – 70 NF90 – 90,4 TFC-S – 51,5	Richards <i>et al.</i> (2011)
	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 0,37 DL 5 – 0,6	NF 45 – 2,7	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Amônia (mg/L)	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 0,04	NF 45 – 0	Ericsson <i>et al.</i> (1996)

Tabela 3.11 – Remoção de parâmetros físico-químicos e microbiológicos por osmose inversa e nanofiltração (Continuação)

Contaminante	Membrana		Matriz	Escala	Concentração Alimentação	Rejeição (%)	Referência
	Tipo	Material/Modelo					
Fosfato (m/L)	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 0,02	NF 45 – 85	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Sulfato (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida NF270 – Poliamida	Água superficial (Mareu sub village, Tanzania)	Piloto	11,8	BW30 ≈ 100 NF270 ≈ 100	Shen <i>et al.</i> (2015)
	OI e NF	BW30 – Poliamida ESPA4 – poliamida NF90 – Poliamida TFC-S – Poliamida	Água subterrânea Salobra, Austrália	Piloto	889	BW30 – 99,5 ESPA4 – 99,1 NF90 – 99,5 TFC-S – 97,1	Richards <i>et al.</i> (2011)
	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 15 DL 5 – 16	NF 45 ≈ 100 DL 5 ≈ 100	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
	NF	NF270 - Poliamida sobre um suporte de polissulfona	Águas da indústria de papel e celulose	Piloto	CA – 1460 CN – 1123	CA – 99,1 CN – 99	Mänttari <i>et al.</i> (2004)
Potássio (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida NF270 – Poliamida	Água superficial (Mareu sub village, Tanzania)	Piloto	18,7	BW30 ≈ 100 NF270 ≈ 75	Shen <i>et al.</i> (2015)
	OI e NF	BW30 – Poliamida ESPA4 – poliamida NF90 – Poliamida TFC-S – Poliamida	Água subterrânea Salobra, Austrália	Piloto	15	BW30 – 94,9 ESPA4 – 85,7 NF90 – 91 TFC-S – 78,9	Richards <i>et al.</i> (2011)
Cloro (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida ESPA4 – poliamida NF90 – Poliamida TFC-S – Poliamida	Água subterrânea Salobra, Austrália	Piloto	2000	BW30 – 96,4 ESPA4 – 89 NF90 – 92,5 TFC-S – 95,2	Richards <i>et al.</i> (2011)
	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 11 DL 5 – 12,3	NF 45 – 0 DL 5 – 10,6	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Fluoreto (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida NF270 – Poliamida	Água superficial (Mareu sub village, Tanzania)	Piloto	17,9	BW30 ≈ 100 NF270 ≈ 82	Shen <i>et al.</i> (2015)
	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 0,14 DL 5 – 0,15	NF 45 – 21,4 DL 5 ≈ 100	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Sódio (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida NF270 – Poliamida	Água superficial (Mareu sub village, Tanzania)	Piloto	86,1	BW30 ≈ 100 NF270 ≈ 83	Shen <i>et al.</i> (2015)
	OI e NF	BW30 – Poliamida ESPA4 – poliamida NF90 – Poliamida	Água subterrânea Salobra, Austrália	Piloto	1650	BW30 – 96,4 ESPA4 – 79,6 NF90 – 85,5	Richards <i>et al.</i> (2011)

Tabela 3.11 – Remoção de parâmetros físico-químicos e microbiológicos por osmose inversa e nanofiltração (Continuação)

Contaminante	Membrana		Matriz	Escala	Concentração Alimentação	Rejeição (%)	Referência
	Tipo	Material/Modelo					
Dureza total (mg/L)	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 2,8 DL 5 – 3,2	NF 45 – 42,9 DL 5 – 53,12	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Cálcio (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida NF270 – Poliamida	Água superficial (Mareu sub village, Tanzania)	Piloto	1,7	BW30 ≈ 98 NF270 ≈ 99	Shen <i>et al.</i> (2015)
	OI e NF	BW30 – Poliamida ESPA4 – poliamida NF90 – Poliamida TFC-S – Poliamida	Água subterrânea Salobra, Austrália	Piloto	60,1	BW30 – 99,6 ESPA4 – 98,8 NF90 – 99,5 TFC-S – 95,2	Richards <i>et al.</i> (2011)
	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 14 DL 5 – 16,3	NF 45 – 42,9 DL 5 – 53,99	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Magnésio (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida NF270 – Poliamida	Água superficial (Mareu sub village, Tanzania)	Piloto	0,3	BW30 ≈ 100 NF270 ≈ 100	Shen <i>et al.</i> (2015)
	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 3,3 DL 5 – 3,7	NF 45 – 48,5 DL 5 – 54,1	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	OI e NF	BW30 – Poliamida ESPA4 – poliamida NF90 – Poliamida TFC-S – Poliamida	Água subterrânea Salobra, Austrália	Piloto	5700	BW30 – 94,9 ESPA4 – 87,7 NF90 – 91,4 TFC-S – 77,7	Richards <i>et al.</i> (2011)
	OI e NF	NF90 – Poliamida NF270 – Poliamida 1 OI – Poliamida (BW 30)	Águas da produção de petróleo – Colorado, EUA	Bancada	588 - 2090	NF270 – 16,23 NF90 – 32,03 BW 30 – 47,9	Mondal e Wickramasinghe (2008)
Condutividade (µS/cm)	OI e NF	NFT50 – piperazina de amido	Água com <i>Microcystis Aeruginosa</i>	Bancada	358	NFT50 – 62,6 e 61,3	Teixeira e Rosa (2006)
	OI e NF	NF90 – Poliamida NF 200 – Poliamida XLE – Poliamida CTA – Triacetato de celulose TFC-HR – Poliamida	Efluente secundário microfiltrado	Bancada	1433	NF90 – 93,2 – 95,5 NF 200 – 46,5 – 46,7 XLE – 93,3 – 97,6 CTA – 64,4 – 75,4 TFC-HR – 97,3 – 97,4	Xu <i>et al.</i> (2006)
	NF	NF270 - Poliamida sobre um suporte de polissulfona	Águas da indústria de papel e celulose	Piloto	CA – 318 CN – 279	CA – 86,1 CN – 95,6	Mänttari <i>et al.</i> (2004)
	NF	NF 45 DESAL DL 5	Lago Muskan, após pré-tratamento com UF	Piloto	NF 45 – 14,4 DL 5 – 15,8	NF 45 – 75 DL 5 – 41,1	Ericsson <i>et al.</i> (1996)
	OI e NF	NF90 – Poliamida NF270 – Poliamida 1 OI – Poliamida (BW 30)	Águas da produção de petróleo – Colorado, EUA	Bancada	1448 - 4190	NF270 – 17,05 NF90 – 42,55 BW 30 – 47,8	Mondal e Wickramasinghe (2008)

Conforme apresentado na Tabela 3.11, a rejeição de íons com mais do que uma carga, como o sulfato (SO_4^{-2}) e o fosfato (PO_4^{-3}), foi praticamente total, independente do tipo de membrana. No caso dos íons monovalentes, como o cloreto (Cl^-), fluoreto (F^-) e sódio (Na^+), a rejeição apresentou maior variação em função do tipo e das características da membrana, corroborando o que havia sido discutido anteriormente, no item 3.2.2. A remoção de matéria orgânica (COD, COT e ABS) apresentou variações discretas em função do tipo de membrana avaliado. Os trabalhos apresentados a seguir, exemplificam aspectos específicos de alguns dos trabalhos listados na Tabela 3.11.

A alta qualidade do permeado da nanofiltração obtida nos estudos preliminares, incentivou Ericsson *et al.* (1996) a construir uma instalação piloto para obter dados para o projeto de unidade de 6000 m^3/d , localizada na comunidade de Nyntishamn, Suécia. Os Autores utilizaram como matriz as águas do Lago Muskan ao invés da água salobra do mar Báltico. A água do lago dispensa a dessalinização, porém apresenta cor elevada (até 100UC), gosto e odor, em função de presença de substâncias húmicas, sendo utilizado um pré-tratamento com UF. A operação da instalação piloto ocorreu por 6 meses e foram avaliados os seguintes aspectos de projeto: tipo de pré-tratamento, procedimento de limpeza, fabricante das membranas de NF (NF45 e DESAL DL5), bem como a estimativa dos custos de uma planta em escala real.

A remoção de cor e matéria orgânica obtida por Ericsson *et al.* (1996) foi praticamente total e o fluxo de permeado se manteve mais elevado do que era esperado durante todo o período experimental (33 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ para NF45 e 46 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ para DESAL DL5). A recuperação foi de 85% (foram utilizados quatro vasos de pressão em paralelo, com 3 membranas de 8 polegadas cada), com pressão de 8 bar. A temperatura adotada foi de 18°C, o que equivalente a pressões de até 15 bar durante o período mais frio, com temperaturas de aproximadamente 0°C. Segundo os Autores a limpeza alcalina da membrana foi suficiente para manter condições de fluxo e impedir a incrustação irreversível das membranas por substâncias húmicas. As duas membranas apresentaram remoção completa de coliformes totais e *E-coli* e a rejeição de turbidez foi de 99,5% para a NF45 e de 97,2% para a DESAL DL5.

Duas membranas de nanofiltração, NF270 e NF90, e uma de osmose inversa (BW30) foram utilizadas por Mondal e Wickramasinghe (2008) para avaliar o tratamento de águas

altamente contaminadas. Alguns parâmetros operacionais, já discutidos no item 3.5, e a rejeição de vários compostos naturalmente presentes na água bruta foram analisados pelos Autores. A pressão de trabalho foi de 5,5bar e amostras do permeado eram recolhidas a cada 20 minutos. Como a presença de sódio era abundante na alimentação, os valores de condutividade da alimentação e permeado foram utilizados para aproximar os valores de rejeição dessa substância. As membranas BW30 e NF90 apresentaram rejeições semelhantes para os parâmetros condutividade (43,1% e 47,6%, respectivamente) e sólidos totais dissolvidos (42,0% e 47,9%, respectivamente), enquanto o pior resultado foi observado com a NF270, rejeição de 16,4% de condutividade e 16,2% de STD. Esse resultado está relacionado à maior massa molecular de corte da NF270. A rejeição de sódio foi inferior à especificada pelo fabricante, mesmo para valores de recuperação inferior a 10%, porém, os Autores destacam que os dados do fabricante são aplicados para condições específicas e que para situações reais, com presença de misturas complexas de solutos, os valores são inferiores.

O efeito do *fouling* no transporte de micropoluentes foi investigado por Xu *et al.* (2006). Foram utilizadas 4 membranas de poliamida, entre elas a NF90, e uma de triacetato de celulose (CTA). A matriz utilizada no estudo foi o efluente secundário, microfiltrado em membrana de UF 0,04 μ m. A análise dos principais componentes da incrustação formada indicou a presença de polissacarídeos, ácidos sulfônicos orgânicos, colóides de silicatos, ésteres, grupos amida, e contaminantes inorgânicos (Si, Cu, Fe, Zn, e Ca). Essa incrustação resultou em uma camada na superfície da membrana com potencial zeta negativo para todas as membranas estudadas. As membranas de poliamida apresentaram hidrofobicidade intermediária após incrustação, enquanto que a membrana CTA tornou-se mais hidrofílica. Os resultados demonstram que a formação de *fouling* alterou as características da superfície da membrana em termos de ângulo de contato (índice de hidrofobicidade), potencial zeta, funcionalidade e morfologia da superfície. Os valores de condutividade, carbono orgânico total e absorvância no permeado apresentaram pequena redução na presença da incrustação, no entanto, houve redução de 11% na rejeição de sal pela membrana CTA.

Teixeira e Rosa (2006) estudaram, em escala de bancada, a remoção *Microcystis Aeruginosa* e microcistina por flotação por ar dissolvido (ar e mistura de ar/CO₂), precedida por coagulação/floculação, e seguida por nanofiltração. A alimentação ocorreu

com água enriquecida com células de *M. Aeruginosa* e a membrana utilizada foi a NFT50 de piperazina de amido sobre um suporte microporoso de polisulfona e poliéster (Alfa Laval), com permeabilidade de 5,6L/(h.m².bar) a 25°C e *MWCO* de 150Daltons. Os Autores obtiveram remoção completa de biomassa de cianobactérias (100% de remoção de clorofila-a). O fluxo de permeado da NF apresentou queda suave com o tempo, para as duas opções de flotação por ar dissolvido utilizadas. A rejeição de turbidez e clorofila-a, foi de 97,9 e 100, respectivamente, enquanto, a remoção média de COD foi de 81%.

Richards *et al.* (2011) estudaram a remoção de contaminantes naturais de águas subterrâneas (salobras) na Austrália utilizando instalação piloto de OI e NF (BW30, ESPA4, NF90 e TFC-S), operada com energia solar. Foi avaliado o impacto da variação da energia na rejeição, a influência do pH e os mecanismos de remoção dominantes. O sistema operou com pressão de 9bar, vazão de 400L/h e temperatura entre 24,2 e 32,6°C. As flutuações de energia afetaram a pressão e fluxo, os níveis de radiação solar também impactaram a remoção do flúor, magnésio, nitrato, potássio, sódio, em que os mecanismos de rejeição predominantes são a convecção/difusão. A variação na rejeição desses compostos foi atribuída à variação da pressão. Com o aumento da pressão, as forças convectivas de arraste provocam aumento do fluxo de solvente nos poros da membrana, enquanto as forças de superfície, responsáveis por atrair os solutos, são estáticas. Dessa forma até uma pressão limiar as forças de superfície são mais fortes do que as forças de arraste, porém, com o aumento da radiação solar e da pressão, as forças de arraste passam a ser mais fortes, favorecendo os mecanismos de remoção por convecção/difusão.

A remoção de cálcio, estrôncio, urânio foi muito elevada, independente de radiação solar, sendo atribuída a uma combinação do tamanho e da exclusão de carga e para alguns solutos a adsorção e a precipitação. Os estudos de Richards *et al.* (2011) também demonstraram que as características da água subterrâneas afetaram a rejeição, dessa forma, os solutos foram classificados em dois grupos, em função do pH: (1) rejeição independente do pH (arsênio, cálcio, cloreto, nitrato, potássio, selênio, sódio, estrôncio, e de sulfato) e (2) rejeição dependente do pH (cobre, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, urânio, vanádio, e zinco). O sistema de membrana de energia renovável apresentou elevada remoção para um grande número de solutos, mostrando viabilidade para uma gama de condições de pH e de energia.

Um trabalho similar foi realizado por Shen *et al.* (2015), o Autores também utilizaram energia solar como fonte de energia para o tratamento de água. O sistema foi instalado e operado na comunidade de Oldonyosambu Ward, norte da Tanzânia. As fontes de água disponível na localidade contêm concentrações elevadas do íon fluoreto. O trabalho foi dividido em duas etapas. Inicialmente foi realizado um estudo em escala de bancada com diferentes membranas de NF e OI, para avaliar a remoção de fluoreto, sódio, potássio, cálcio, magnésio, carbonato, sulfato, sílica e matéria orgânica, resultando na seleção de uma membranas de OI (BW30) e duas de NF (NF90 e NF270). Na segunda etapa foi implantado um sistema em escala piloto, utilizando as membranas selecionadas, alimentado diretamente pela energia solar.

A instalação de Shen *et al.* (2015) apresentou boa resistência às de flutuações solares e era operada entre 9 e 10 horas, com vazão de alimentação de 600L/h e fluxo de permeado variável em função da recuperação. A membrana BW30 produziu um total de 1.000 litros de água, com um consumo específico de energia de 2,2 kW h/m³, a NF90 produziu 2.444 L e um consumo de 0,9 kW h/m³, enquanto a NF270 produziu 2.656 L com o consumo foi de apenas 0,8 kWh/m³. Embora a membrana NF270 tenha apresentado a maior eficiência energética, a concentração do íon fluoreto no seu permeado foi de 3,7 mg/L. As membranas BW30 e NF90 produziram permeados com concentrações de fluoreto de 0,6 e 0,4 mg/L, respectivamente. A concentração desse íon na alimentação era de 17,9 mg/L. Os baixos valores de condutividade elétrica do permeado (10 e 12 µs/cm para BW30 e NF90, respectivamente) demonstram a necessidade de remineralização do permeado, enquanto que para a membrana NF270 isso não seria necessário (120 µs/cm).

Os estudos de Richards *et al.* (2011) e Shen *et al.* (2015) demonstram que a utilização de energias renováveis em sistemas avançados de tratamento de água é uma opção interessante para localidades desprovidas de outros recursos energéticos. Embora a utilização de energia solar esteja estabelecida, a adaptação ao tratamento de água nesse tipo de comunidades está longe de ser alcançado. Exigindo muito trabalho em termos de integração, operação, manutenção e adaptação de tecnologias.

3.7 - REJEIÇÃO DE BISFENOL-A POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O crescente interesse pela remoção de microcontaminantes da água de consumo humano tem impulsionado estudos com diferentes técnicas em todo o mundo. No Brasil esses estudos ainda são incipientes, mas apresentam ritmo crescente. Os processos de separação por membranas é uma das técnicas mais estudadas para esse fim e dentre os microcontaminantes, os perturbadores endócrinos, incluindo o bisfenol-A, têm se destacado. A atenção com relação ao bisfenol-A ocorre em função das concentrações e da frequência em que é encontrado nos ambientes aquáticos.

A Tabela 3.12 apresenta um resumo dos principais estudos relacionados à aplicação de PSM para remoção de bisfenol-A, enquanto as observações e conclusões dos Autores listados na Tabela 3.12 são discutidas a seguir. Alguns desses estudos já foram apresentados anteriormente, porém com enfoque distinto e assim serão realizadas complementações importantes para avaliação dos resultados obtidos, em relação à rejeição de BFA.

Bing-zhi *et al.* (2008) utilizou membranas planas de ultrafiltração (UF) com 3 diferentes *MWCO* (10000Da, 6000Da e de 2000Da), operando com fluxo frontal, para analisar a remoção de bisfenol-A no tratamento de água potável. O efeito de diferentes concentrações de BFA, *MWCO*, pH, concentração de cálcio, MON e força iônica foram considerados. Embora a UF apresente tamanho de poro muito maior do que a molécula de BFA (massa molecular de 228Daltons), os resultados de remoção foram bons, uma vez que para água contaminada com 100µg/L de BFA a remoção foi de 93,0%, 88,9% e 97,7%, para as membranas com massa molecular de corte de 10000Da e 6000Da de 2000Da, respectivamente. Os valores de pH afetaram substancialmente os resultados. Com valores de pH entre 3,95 e 6,96 a rejeição foi de 93%, entretanto, quando o valor do pH foi aumentado para 10,4 a rejeição foi de apenas 9,3%.

Segundo Bing-zhi *et al.* (2008) para valores elevados de pH, dentro da faixa de pKa do BFA (9,6 – 11,3), a molécula se torna carregada negativamente, aumentando as forças de repulsão entre a membrana e o BFA, e como o tamanho da molécula de BFA é muito inferior ao tamanho médio do poro da membrana, há redução da rejeição. A remoção de BFA foi favorecida na presença de MON (ácido húmico), provavelmente em função da

Tabela 3.12 – Remoção de bisfenol-A por processos de separação por membranas

Concentração de BFA na água de alimentação da membrana	Membrana		Matriz	Operação	Escala	Rejeição	Referência
	Tipo	Material/Modelo					
60, 100, 200, 300, 400 e 500 µg/L	UF	UF – Polietersulfona (PES) (2000; 6000 e 10000 Da)	AD + MO (2,2; 4,7 e 8,9 mg/L) + BFA. AD + CaCl ₂ (1, 1,5 e 2,0 mg/L) + BFA.	Frontal	Bancada	10kDa – 93% 6kDa – 88,9% 2kDa – 97,7%	Bing-zhi <i>et al.</i> (2008)
1, 5 e 10 µg/L	NF	DESAL 5DK (2 camadas filme fino à base de polissulfona e a camada superior de poliamida)	AD + NaCl (0 e 10, 50 e 100mM) AD + MO (0 e 1mg/L)	Frontal	Bancada	50% para todas as matrizes	Zhang <i>et al.</i> (2006)
2 µg/L	OI e NF	1 OI – poliamida (X20) 2 NF (NF270 e TS 80) – poliamida	Água do Lago Ontário; Água do Lago Ontário filtrada (5µm); Efluente de um biorreator de membrana (MBR); Água deionizada (Milli-Q®)	Tangencial	Bancada	X20 – 95,3 – 97,9 NF270 – 4,6 – 35,4 TS 80 – 25,6 – 93,9	Comerton <i>et al.</i> (2008)
750 µg/L	NF	3 NF (NF90, NF270 e TFC-SR2) – poliamida sobre um suporte de polissulfona	AD + MO (0 e 20 mg/L) AD + MO (20 mg/L) + Ca (0; 0,5; 1 e 4 mM)	Tangencial	Bancada	NF90 ≈ 95 – 99% NF270 ≈ 28 – 55% TFC-SR2 ≈ 8 -30%	Nghiem <i>et al.</i> (2008)
50 mg/L	OI e NF	3 OI – poliamida (BW 30, XLE BWRO e AD SWRO) 1 OI – acetato de celulose (CE BWRO) 2 NF (NF90 e NF270) – poliamida sobre um suporte de polissulfona	AD	Tangencial	Bancada	3 OI – poliamida – 98% OI -CE BWRO – entre 10 e 40% NF90 – 98% NF270 – 80%	Yüksel <i>et al.</i> (2013)
500 µg/L	NF	2 NF (NF270 e DESAL DK) – poliamida sobre um suporte de polissulfona	AD + pH (6,5 e 10,5) Água lago Paranoá (microfiltrada) + pH (10,5)	Tangencial	Bancada	NF270 ≈ 60 – 70% DESAL DK ≈ 60 – 80%	Schleicher (2013)

Legenda: ≈ Aproximadamente; NF – nanofiltração; MF – microfiltração; OI – osmose inversa; AD – Água deionizada; MO- matéria orgânica; Ca – cálcio;

combinação de adsorção e da competição por sítios de adsorção entre o BFA e a MON, enquanto a presença de cálcio não exerceu influência significativa na remoção.

A influência da concentração de bisfenol-A, de cloreto de sódio e da presença de MON na matriz também foi avaliada por Zhang *et al.* (2006), na rejeição do BFA. Todos os experimentos foram realizados com membranas de nanofiltração modelo DESAL 5DK, composta de 2 camadas de filme fino à base de polissulfona e a camada superior de poliamida, com fluxo frontal. Em cada experimento foi avaliada a rejeição de BFA para a produção de 400mL de permeado. A variação na concentração de BFA não provocou alterações significativas na rejeição de BFA. A presença de MON e a variação da força iônica (presença de NaCl) também não resultaram em aumento na rejeição de BFA.

Zhang *et al.* (2006) verificaram ainda que nas primeiras horas de experimento há uma redução da rejeição de BFA, concluindo que o mecanismo de remoção predominante foi a adsorção. Nesse sentido os Autores alertam para os perigos relacionados ao equilíbrio adsorção/dessorção, uma vez que a membrana pode ser considerada um reservatório de contaminantes adsorvidos que podem ser liberados para o permeado se as concentrações de poluentes na água bruta apresentarem comportamento variável. Schleicher (2013) comparou a remoção de BFA por duas membranas, entre elas a DESAL-DK, e também verificou redução da rejeição de BFA na primeira hora de experimento, atribuindo esse fato ao fluxo de permeado inferior dessa membrana, que proporcionou o equilíbrio mais tardiamente, ou seja, o período de adsorção dessa membrana foi superior ao da outra membrana avaliada.

Nghiem *et al.* (2008) avaliaram os efeitos da incrustação da membrana pela presença de matéria orgânica (ácidos húmicos) e cálcio sobre a rejeição de BFA e fluxo de permeado. Foram utilizadas 3 membranas de nanofiltração (NF90, NF270 e TFC-SR2, variando de mais fechada até mais aberta, respectivamente) e o procedimento experimental seguiu três etapas sequenciais: inicialmente foi realizada a compactação da membrana usando água MilliQ, em seguida a colmatação da membrana por ácidos húmicos (20 mg/L) e uma quantidade variável de CaCl₂ e, por fim, os testes de rejeição de BFA (750 µg/L).

No início dos experimentos o fluxo, J_0 , foi ajustado para 175L/(m² h) e após formação da incrustação (18h de operação à pressão constante) foi observado que o fluxo reduziu para

54 L/(m² h). Nghiem *et al.* (2008) relataram que a camada de incrustação, potencialmente hidrofóbica, poderia isolar e impedir as interações entre a membrana e os solutos e dessa forma melhorar o desempenho em relação a rejeição de solutos. De fato, o processo de colmatação da membrana, de um modo geral, provocou aumento na rejeição ao contaminante BFA. Os efeitos da presença de MO e de cálcio foi mais nítido nas membranas de maior poro (NF270 e TFC-SR2), nas quais a rejeição de BFA aumentou em aproximadamente 30%, enquanto na membrana mais fechada, NF90, o incremento da rejeição de BFA foi de apenas 4%. Vale destacar que no caso da NF90 o tamanho dos poros tem dimensões próximas ao da molécula de BFA. Os resultados de Nghiem *et al.* (2008) não foram coerentes com os de Zhang *et al.* (2006), que não observaram aumento na rejeição de BFA na presença de MON. Entretanto, os dois trabalhos utilizaram condições distintas, Nghiem *et al.* (2008) utilizaram membranas hidrofílicas e fluxo tangencial, enquanto Zhang *et al.* (2006) utilizaram membrana hidrofóbica e fluxo frontal.

Uma membrana de OI (X20, *MWCO* < 200Da) e 2 de NF, sendo uma mais aberta (NF270, *MWCO* de 400Da) e outra mais fechada (TS80, *MWCO* < 200Da) foram utilizadas por Comerton *et al.* (2008) para pesquisar a rejeição de 22 substâncias, incluindo perturbadores endócrinos e compostos farmacologicamente ativos. O trabalho teve como objetivo estudar várias classes de contaminantes como, por exemplo, pesticidas, antibióticos, hormônios e micropoluentes encontrados em águas residuais e na água potável, além de abranger um intervalo significativo de propriedades desses compostos, ou seja, diferentes solubilidades, hidrofobicidades, polaridades e tamanhos de moléculas. Quatro matrizes foram utilizadas neste estudo: (a) água do Lago Ontário; (b) água do Lago Ontário filtrada (5µm); (c) efluente de um biorreator de membrana (MBR) e (d) água deionizada (Milli-Q[®]). A concentração de BFA foi de 2070 ng/L, aproximadamente 2µg/L para todas as matrizes. Os experimentos tiveram duração de 48 horas e as análises foram realizadas em 2 momentos, o primeiro após 24 horas (definida pelos Autores como estado de equilíbrio) e o segundo ao final do experimento.

Os resultados das duas coletas demonstraram que a adsorção de substâncias ocorreu dentro das primeiras 24 horas. A rejeição de BFA pela membrana NF270 foi baixa em todos os casos: 6,3%, 10,7%, 35,4 % e 4,6% para as matrizes (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A membrana de NF mais fechada, TS80, apresentou valores superiores à membrana mais aberta, porém, relativamente distintos de acordo com a matriz utilizada: 70,7%, 93,9 %,

86,7 % e 25,6% para as matrizes (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Finalmente, a membrana de OI apresentou elevados valores de rejeição independente da matriz: 95,3%, 97,9 %, 96,7 % e 96,1% para as matrizes (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

Avaliando os resultados de rejeição de BFA para a membrana NF270 com relação à qualidade das matrizes utilizadas, é possível inferir que a rejeição de BFA foi influenciada positivamente pela presença de matéria orgânica, já que a concentração de COD era de: 2,5; 3,1; 3,7 e 0,3 mg/L, para as matrizes (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A influência positiva da MON na rejeição de BFA foi relatada por outros Autores (Nghiem *et al.*, 2008; Bing-zhi *et al.*, 2008 e Schleicher, 2013).

Yüksel *et al.* (2013) avaliaram a desempenho de quatro membranas de OI, e duas de NF, a NF270 e a NF90, na rejeição de BFA. Os estudos foram realizados em escala de laboratório, com fluxo tangencial, utilizando água deionizada preparada com o contaminante em concentração bastante elevada de BFA, 50 mg/L). A pressão adotada nos experimentos foi de 10 bar e cada experimento teve duração de 6 horas. A rejeição média de BFA obtida com uso da membrana NF90 foi de 98%, próxima a rejeição obtida nas membranas de OI. Por outro lado a membrana NF270 apresentou rejeição média inferior a 80%. Os Autores concluíram que a exclusão de tamanho não é o único fator determinante para a rejeição de BFA, uma vez que a rejeição do BFA pela NF90 foi muito semelhante aos resultados obtidos nas membranas de OI. Por outro lado, os resultados inferiores da NF270 ocorreram principalmente em função do maior tamanho de poro.

Schleicher (2013), analisou a rejeição de perturbadores endócrinos (estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A) utilizando dois tipos de membranas de nanofiltração, a membrana NF270 e a DESAL-DK, ambas compostas de camada fina de poliamida sobre um suporte de polissulfona. As principais diferenças entre as membranas estão relacionadas ao ângulo de contato e ao diâmetro médio dos poros. A membrana NF270 apresenta um ângulo de contato de 27°, considerada moderadamente hidrofílica, enquanto o ângulo de contato da DESAL-DK é de 58,3°, fortemente hidrofóbica. Em relação ao diâmetro médio dos poros, a NF270 apresenta próximo a 1 nm (Nghiem *et al.*, 2008), enquanto na DESAL-DK o valor é de aproximadamente 0,5 nm (Zhang *et al.*, 2006). O trabalho experimental foi desenvolvido em escala de bancada de escoamento contínuo e fluxo tangencial. Em todos os experimentos foram utilizadas as mesmas condições operacionais de pressão

(8,3bar), temperatura (22°C) e a concentração de BFA na água de alimentação foi cerca de 500 µg/L.

O Autor dividiu os experimentos em dois grupos de acordo com a matriz utilizada. No primeiro grupo foi avaliada a influência do pH (6,5 e 10,5) sobre o fluxo de permeado e rejeição para cada tipo de membrana, utilizando água deionizada como matriz. No segundo grupo, os experimentos foram realizados com água do lago Paranoá, microfiltrada, pH de 6,5 (natural da água do lago). A membrana utilizada nesse grupo foi a NF270, que apresentou melhor desempenho geral no primeiro grupo de experimentos. A rejeição média de BFA para a membrana NF270 foi de 60 % quando se utilizou como matriz a água deionizada e pH de 6,5 e um pouco inferior a 70% quando foi utilizada a mesma matriz e pH de 10,5. Substituindo a matriz pela água do Lago a rejeição foi um pouco superior a 70%, provavelmente, em função do *fouling*, causado pela matéria orgânica presente naturalmente nessa matriz, que pode ter levado à redução das interações entre o BFA e a membrana, melhorando o desempenho em relação à remoção desse contaminante.

Condições experimentais semelhantes às adotadas por Schleicher (2013) foram utilizadas por Yüksel *et al.* (2013) - avaliação em escala de bancada com duração de 6 horas, alimentada com água deionizada contaminada com BFA e membrana NF270. Porém, o valor de rejeição obtido por Yüksel *et al.* (2013) foi um pouco superior, 80%, provavelmente, em função da pressão e temperatura utilizadas, 10 bar e 25°C, enquanto Schleicher (2013) utilizou 8,3 bar e 22°C.

Comerton *et al.* (2008) e Schleicher (2013) estudaram a rejeição de BFA pela membrana NF270 aplicada a diferentes matrizes, entre elas, água proveniente de ecossistemas lênticos. Os primeiros Autores utilizaram como matriz água do lago Ontário, filtrada (5µm), e encontraram 10,7% de rejeição de BFA. Na caracterização das águas do lago Ontário foi verificada a presença de matéria orgânica (2,5 mg/L de COD), e de íons como cálcio (46,3mg/L) e magnésio (10,6mg/L). Já Schleicher (2013) utilizou água do lago Paranoá (1,0 mg/L de COD), microfiltrada (0,45µm), e obteve valores de rejeição pouco acima de 70%. Apesar da diferença entre valores de rejeição, nos dois estudos a remoção de BFA foi superior para matrizes com presença matéria orgânica, quando comparada às demais matrizes utilizadas. Essa diferença, provavelmente, está relacionada à concentração do contaminante BFA na água de alimentação de cada estudo, Comerton *et al.* (2008)

utilizaram 2µg/L, enquanto, Schleicher (2013) adotou 500µg/L, 250 vezes superior. Nghiem *et al.* (2008) utilizou 750µg/L de BFA na água estudada e obtiveram valores de rejeição de BFA entre 28 e 55% com a membrana NF270, sendo que, como já comentado, a presença de substâncias como cálcio e matéria orgânica aumentou a remoção de BFA em cerca de 30%.

Os trabalhos apresentados demonstram que a rejeição de BFA é influenciada por vários fatores, como: tipo e material da membrana utilizado; concentração de BFA na alimentação; condições operacionais adotadas; presença de matéria orgânica e outras substâncias na alimentação; entre outros. Essa variedade de fatores intervenientes pode dificultar a comparação entre resultados, mas, de maneira geral, os estudos revelam elevados percentuais de rejeição de bisfenol-A, embora os valores residuais nem sempre sejam apresentados, provavelmente devido à inexistência de limite máximo aceitável para a água de consumo humano. Por outro lado, com relação aos aspectos operacionais a maioria dos estudos apresenta limitações em função de terem sido realizados em escala de bancada, motivando o desenvolvimento do presente trabalho em escala piloto.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para atender os objetivos do presente trabalho os experimentos, realizados em escala piloto, foram divididos em três grupos, denominadas de Grupo I, Grupo II e Grupo III, que permitiram a avaliação da ultrafiltração, da osmose inversa e da nanofiltração na rejeição de bisfenol-A, de outros contaminantes presentes naturalmente na água, bem como o desempenho operacional dessas membranas. Foi adotada a concentração de 500µg/L para todos os experimentos relacionados à rejeição de BFA nos Grupos I, II e III.

O tratamento das águas do lago Paranoá pelo processo de ultrafiltração, seguido de osmose inversa foi objeto dos experimentos do Grupo I. O efluente dos filtros da Estação de Tratamento de Água de Brasília (ETA Brasília) foi utilizado para alimentar o sistema de nanofiltração, sendo empregada a membrana NF270 nos experimentos do Grupo II e a NF90 no Grupo III. A Figura 4.1 apresenta o esquema dos experimentos dos Grupos I, II e III. A definição dessa estrutura de trabalho ocorreu em função da disponibilidade das instalações piloto utilizadas neste trabalho.

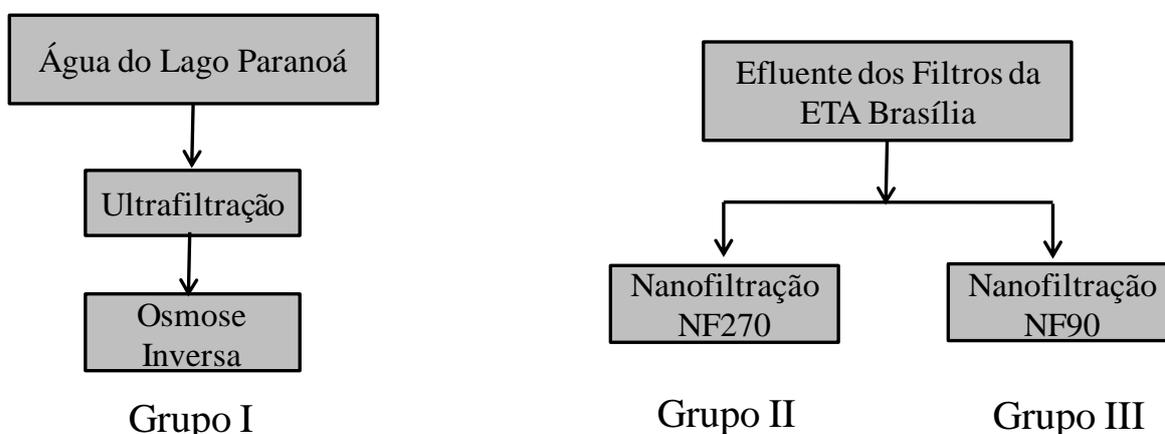


Figura 4.1 – Esquema dos experimentos dos Grupos I, II e III

Os experimentos dos Grupos I, II e III tiveram como objetivo comparar e avaliar a rejeição do bisfenol-A por três processos de separação por membranas (OI, NF e UF), sendo que no caso da nanofiltração, avaliou-se ainda, dois tipos de membrana, uma caracterizada como aberta e outra fechada, NF270 e a NF90, respectivamente.

A definição da concentração de BFA, 500µg/L, teve como objetivo permitir a comparação dos resultados obtidos em escala piloto com estudos semelhantes desenvolvidos em escala

de bancada. Assim, optou-se por utilizar uma concentração próxima à utilizada na literatura (Schleicher, 2013; Bing-zhi *et al.*, 2010; Nghiem *et al.*, 2008). Segundo Schleicher (2013) não há evidência que a concentração do contaminante influencie direta ou inversamente na rejeição obtida por membranas de nanofiltração, a utilização de concentrações superiores facilita o trabalho analítico de quantificação do contaminante, além de proporcionar uma condição conservadora de carga poluente.

As unidades piloto utilizadas para a realização dos experimentos do Grupo I foram implantadas em uma área da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte (ETE Norte), às margens do lago Paranoá, as análises de concentração de bisfenol-A foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB), e as análises para o monitoramento dos parâmetros organolépticos, microbiológicos, orgânicos e inorgânicos foram realizadas no Laboratório Central da Caesb (LCC). A definição da localização para implantação da instalação piloto ocorreu, principalmente, em função da utilização do lago Paranoá como futuro manancial, e por questões de logística, proximidade com o campus da UnB e segurança (ETE Norte já conta com área totalmente cercada e com serviço de vigilância 24 horas).

A Figura 4.2 (a) ilustra o ponto de captação, localizado no lago Paranoá, nas proximidades da ETE Norte, enquanto, a Figura 4.2 (b) apresenta o trecho de adução e o local onde foram instaladas as unidades piloto de UF e OI.



Figura 4.2 – (a) Ponto de captação no lago Paranoá (Google, 2015); (b) Trecho de adução e local onde foram instaladas as unidades pilotos de UF e OI (Google, 2015)

A instalação piloto utilizada para a realização dos experimentos dos Grupos II e III, foram implantadas em uma área da Estação de Tratamento de Água de Brasília (ETA Brasília), e as análises de qualidade da água foram realizadas nos mesmos locais já citados para o Grupo I. A Figura 4.3 apresenta uma visão geral da ETA Brasília, com indicação das principais etapas do tratamento.

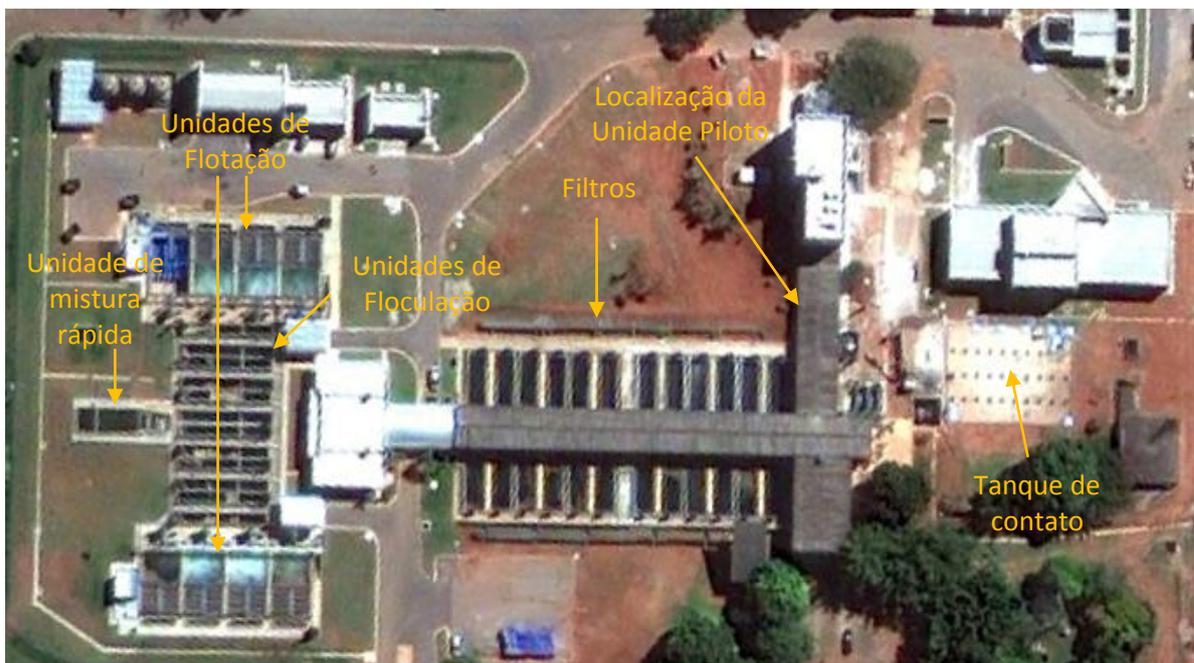


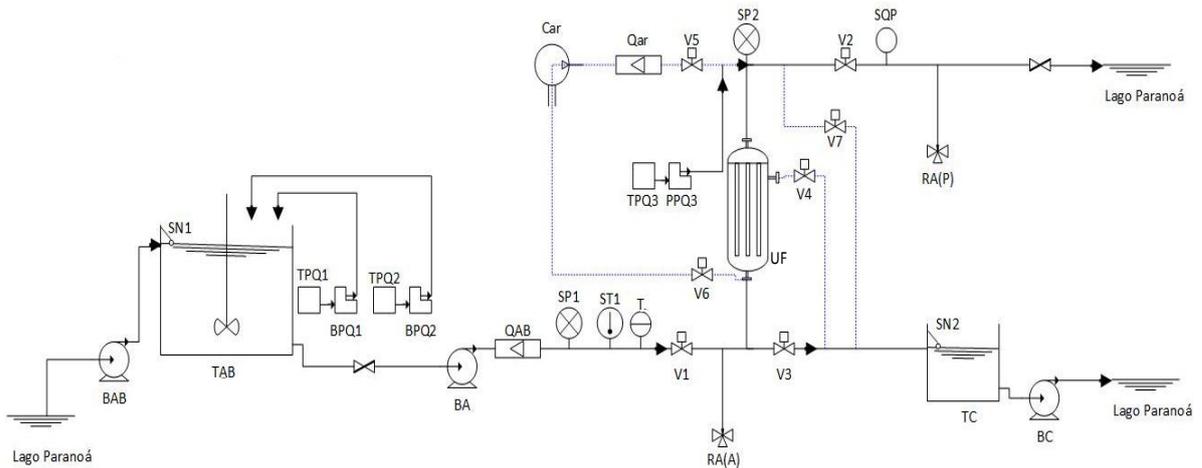
Figura 4.3 – Visão geral da ETA Brasília (Google, 2015)

4.1 - INSTALAÇÃO PILOTO

Neste item são descritas as instalações piloto utilizadas nos Grupos I, II e III.

4.1.1 - Instalação piloto de ultrafiltração

Para viabilizar o tratamento das águas do lago Paranoá pelo processo de ultrafiltração, previstos no Grupo I, foi utilizada uma instalação piloto de UF cedida, por empréstimo, pela empresa Kuraray CO. LTD. à UnB/Caesb. A operação da unidade ocorreu em conjunto com a empresa AMANA Ambiental, empresa parceira da Kuraray em Brasília. Uma ilustração esquemática da instalação de ultrafiltração utilizada para desenvolvimento dos experimentos é apresentada na Figura 4.4, enquanto o sistema real é apresentado na Figura 4.5.



Legenda:

TAB: Tanque de água bruta
 SN1: Sensor de nível do Tanque de água bruta
 BAB: Bomba de água bruta
 TPQ1: Tanque de PAC
 TPQ2: Tanque de NaOCl para água bruta
 BPQ1: Bomba de PAC
 BPQ2: Bomba de NaOCl para água bruta
 BA: Bomba de alimentação
 QAB: Rotâmetro de água bruta
 SP1: Sensor de pressão da alimentação
 ST1: Sensor de temperatura
 T: Turbidímetro
 RA(A): Registro de amostragem do afluente
 TPQ3: Tanque de NaOCl para retrolavagem
 BPQ3: Bomba de NaOCl para retrolavagem
 Car: Compressor de ar

UF: Módulo da membrana de UF
 Qar: Rotâmetro de ar
 SP2: Sensor de pressão da saída
 SQP: Sensor de vazão de permeado
 RA(P): Registro de amostragem do permeado
 TC: Tanque de concentrado
 SN2: Sensor de nível do Tanque de concentrado
 BC: Bomba de concentrado
 V1: Válvula de entrada de água bruta
 V2: Válvula de saída de permeado
 V3: Válvula de saída de concentrado
 V4: Válvula de drenagem
 V5: Válvula de retrolavagem com ar
 V6: Válvula de ar para borbulhamento
 V7: Válvula de alívio de pressão

Figura 4.4 – Fluxograma da instalação piloto de UF

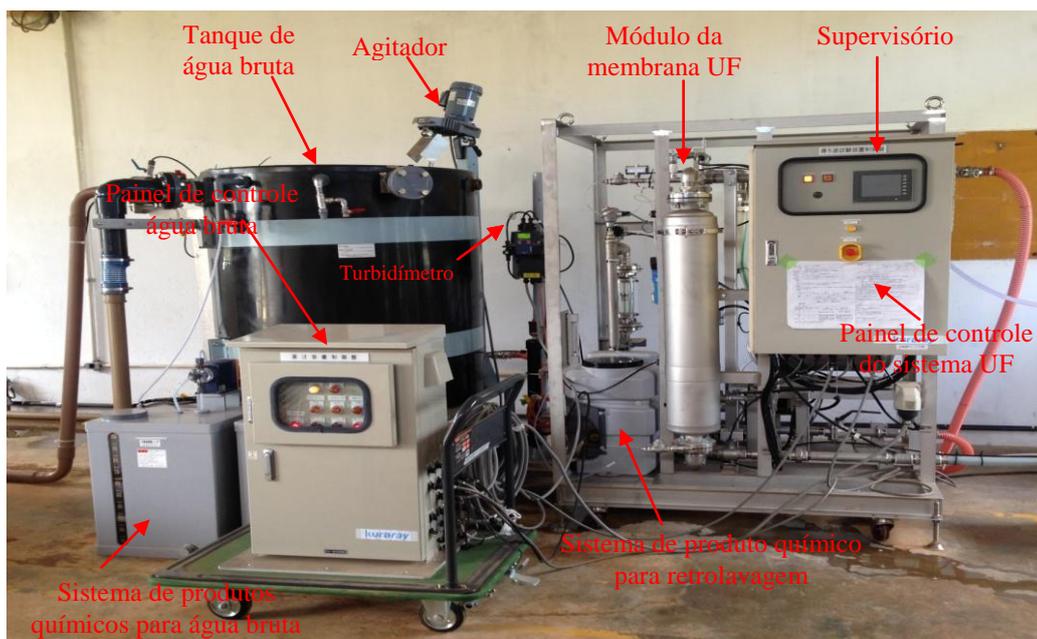


Figura 4.5 – Instalação piloto de UF, com indicação dos principais componentes

O bombeamento da água bruta era realizado por um conjunto motor bomba (marca SOMA, trifásica, 3CV), com capacidade de bombear aproximadamente $15\text{m}^3/\text{h}$, nas condições da presente instalação. Entretanto, foi necessário instalar controles de nível no tanque de água bruta para que o bombeamento fosse interrompido ou acionado, de forma automatizada, já que a demanda da instalação piloto era de 3 a $6\text{m}^3/\text{h}$. A bomba de adução de água bruta era acionada a cada 8 e 18 minutos, dependendo da condição operacional estudada. O sistema de nível também tinha conexão com o módulo de membranas, permitindo a interrupção da filtração quando o nível do tanque estava baixo. O tanque de água bruta possuía volume de 1m^3 , e era dotado de agitador mecânico (potência máxima de 4kW) com velocidade regulável. A Figura 4.6(a) ilustra o tanque de água bruta e seus componentes.

A instalação piloto de UF também era dotada de um turbidímetro instalado na linha de alimentação do tanque de água bruta, permitindo o monitoramento da qualidade da água bruta em tempo real. Além da entrada de água bruta, duas bombas dosadoras, da marca Prominent, estavam conectadas diretamente ao tanque de água bruta, para eventual alimentação de produtos químicos, uma para hipoclorito de sódio e outra para cloreto de polialumínio (PAC). Esses produtos químicos eram armazenados em tanques de 100 litros. Os produtos químicos eram aplicados diretamente no tanque de água bruta e a dosagem era inter-travada com a bomba de captação, dessa forma a dosagem era controlada pela vazão de alimentação e o agitador promovida a mistura necessária. Os tanques de armazenamento e bombas de produtos químicos são ilustrados na Figura 4.6(b).



Figura 4.6 – (a) Tanque de água bruta e seus componentes; (b) Sistema da armazenagem e dosagem de produtos químicos

Os instrumentos instalados no sistema de água bruta eram controlados por um painel de controle, ilustrado na Figura 4.7, no qual era possível acionar as bombas dosadoras e o agitador mecânico, em modo manual ou automático. Esse painel também contava com um inversor de frequência para o controle da rotação do agitador.

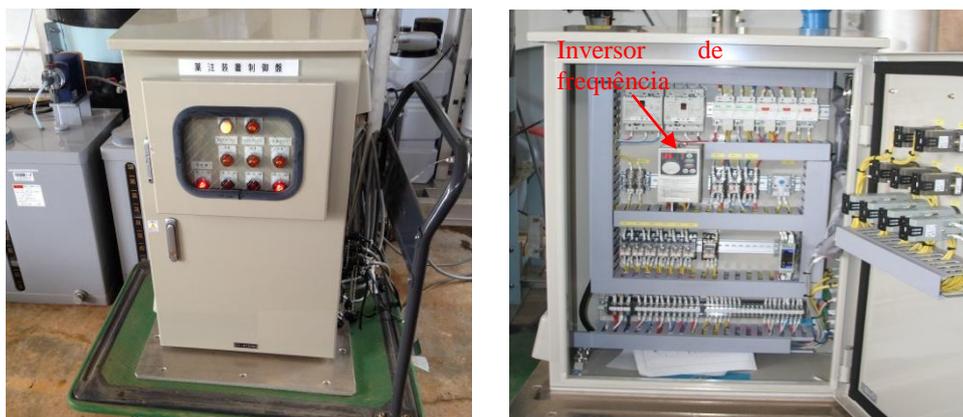


Figura 4.7 – Painel de controle do sistema de água bruta

O sistema de ultrafiltração era constituído por uma série de equipamentos, tubulações e instrumentos de controle que permitiam a operação automatizada de todo o sistema, incluindo as diferentes etapas de limpeza. Segue uma breve descrição desses equipamentos:

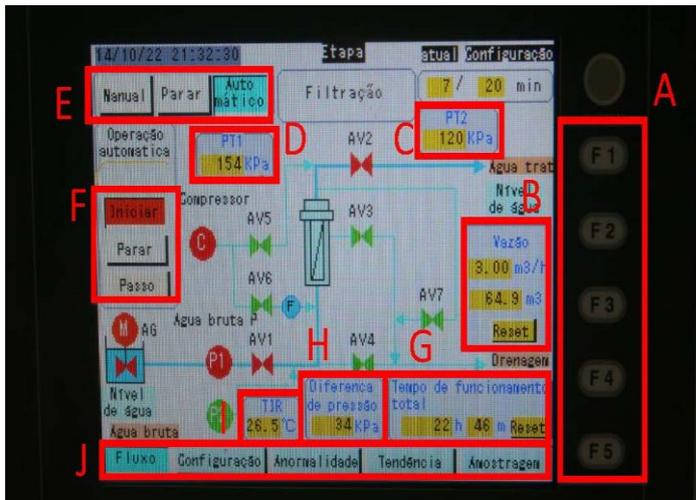
- Painel de controle: Responsável pelo controle dos equipamentos do sistema de ultrafiltração;
- Sistema supervisorio: Responsável pela interface homem máquina, ou seja, permite a visualização e a operação do processo de ultrafiltração.
- Compressor de ar: Responsável por produzir o ar comprimido usado na retrolavagem do módulo de membrana;
- Bomba centrífuga: Bomba de alimentação do sistema, utilizada para pressurizar o módulo de membrana, gerando o gradiente de pressão necessário para a ultrafiltração;
- Sistema de produto químico usado nas retrolavagens: Constituído por um tanque, com capacidade de 30L e uma bomba utilizado para a injeção de hipoclorito de sódio na linha de retrolavagem, podendo ser acionado pelo supervisorio;

- Módulo de membrana: Constituído do vaso de pressão, onde o elemento de membranas de fibra oca era acoplado, o vaso de pressão mantém o módulo pressurizado permitindo o processo de filtração;
- Válvulas: O sistema contava com sete válvulas automatizadas e comandadas pelo supervisor;
- Registros de amostragem: Registros acionados manualmente, que permitiam a coleta de amostra de água bruta e permeado;
- Sensor de pressão: Vários sensores de pressão utilizados na detecção da pressão das instalações hidráulicas e comunicação com o sistema supervisor;
- Sensor de vazão: Responsável pelo monitoramento da vazão de água tratada, também interligado ao supervisor;
- Sensor de temperatura: Responsável pelo monitoramento da temperatura, também interligado ao supervisor;
- Regulador de pressão: Responsável por regular a pressão do sistema;
- Rotâmetro: Utilizado para medir a vazão de ar utilizado nas retrolavagens;
- Filtros de ar: Instalados na linha de ar comprimido;
- Tanque de concentrado: Recebimento da vazão de concentrado;
- Bomba de concentrado: Transferir o concentrado do tanque de concentrado para o destino final;

O sistema de UF era operado pelo supervisor, dotado de uma tela *touchscreen*, que possibilitava o ajuste dos parâmetros operacionais, a Figura 4.8 ilustra um exemplo das telas de interface disponíveis. A operação poderia ocorrer em modo manual, possibilitando ao operador acionar ou interromper os equipamentos e dispositivos de forma individual, ou em modo automático, quando os parâmetros operacionais eram previamente estabelecidos. As outras telas de ajuste estão indicadas na Figura 4.8(J), na base da tela.

Na aba configurações era possível definir quatro programas com diferentes combinações de parâmetros, cada programa executava uma sequência definida na rotina experimental, que será detalhada à frente. Em casos de problemas, um sinal luminoso era emitido no painel frontal e por meio da tela de alarme era possível avaliar esse problema. A tela de tendência permitia o acompanhamento das variáveis de processo, por meio de gráficos e,

finalmente, na tela de amostragem eram definidas a frequências de atualizações.



- (A) Controle de Idioma;
- (B) Vazão e volume filtrado;
- (C) Pressão de saída do módulo;
- (D) Pressão de entrada do módulo;
- (E) Seleção do modo de operação;
- (F) Controle do modo automático;
- (G) Tempo total de operação;
- (H) Pressão transmembrana;
- (I) Temperatura;
- (J) Menus de configuração.

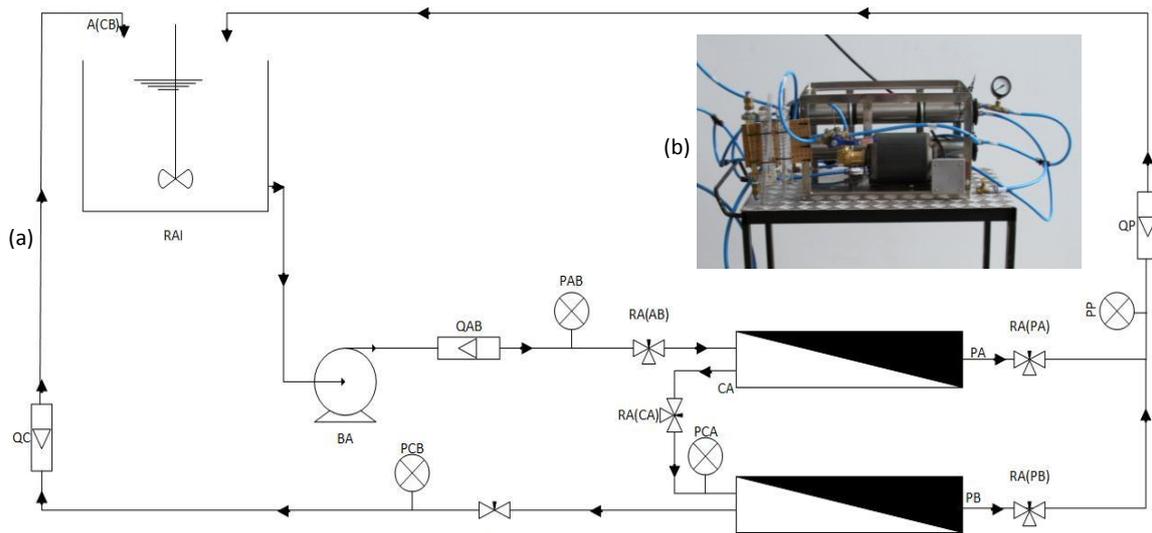
Figura 4.8 – Tela de interface do sistema supervisório.

4.1.2 - Instalação piloto de osmose inversa e nanofiltração

Para viabilizar a realização dos experimentos de osmose inversa, Grupo I, e nanofiltração, Grupos II e III, foi utilizada uma instalação piloto cedida, por empréstimo, pela empresa Dow Chemical Company® à UnB/Caesb. A estrutura da unidade piloto utilizada nos experimentos de OI e NF foi a mesma, sendo alterados apenas o vaso de pressão e a membrana utilizada para cada tipo de experimento.

No caso dos experimentos de osmose inversa, foram utilizados dois módulos, modelo TW30-2521, ligados em série, ou seja, o concentrado do primeiro módulo alimentava o segundo. A ilustração esquemática e a imagem da instalação de OI utilizada para desenvolvimento dos experimentos são apresentadas nas Figuras 4.9(a) e 4.9(b), respectivamente.

Nos experimentos de nanofiltração foi utilizado um módulo, modelo NF270-2540, para os experimentos do Grupo II, e um módulo, modelo NF90-2540, para o Grupo III. As Figuras 4.10(a) e 4.10(b) apresentam a ilustração esquemática e a imagem da instalação de NF, respectivamente, enquanto o sistema real é apresentado na Figura 4.11.



Legenda:

RA: Reservatório de alimentação

BA: Bomba de alimentação

QA: Rotâmetro de alimentação

PA: Manômetro da alimentação

RA(A): Registro de amostragem da alimentação

RA(C): Registro de amostragem de concentrado

RA(PA): Registro de amostragem de permeado da membrana A

RA(PB): Registro de amostragem de permeado da membrana B

Ve: Válvula de esfera

PCA: Manômetro de concentrado - membrana A

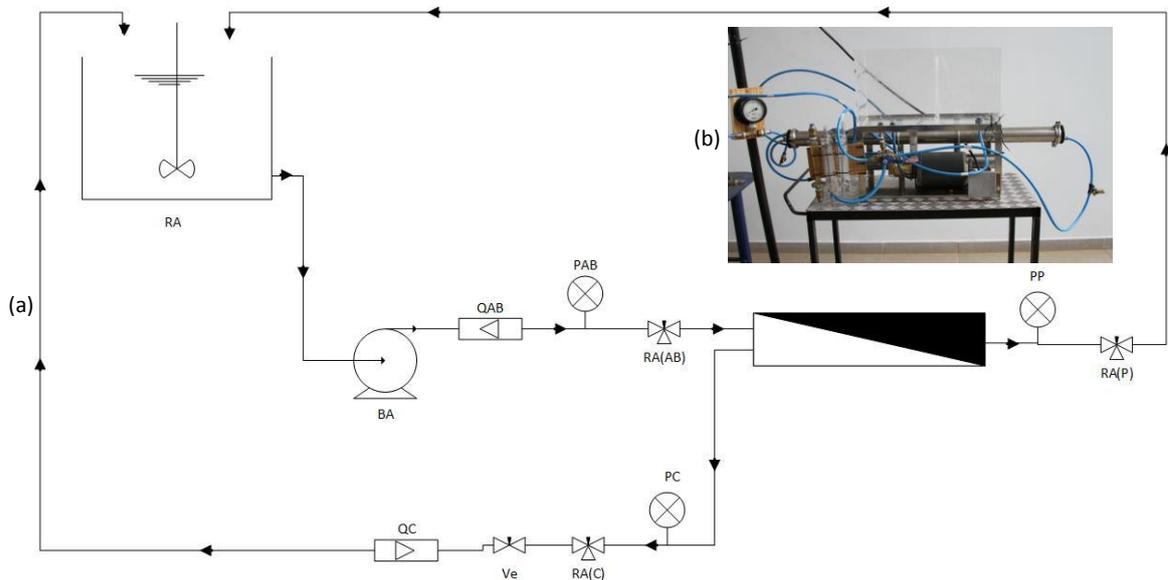
PCB: Manômetro do permeado - membrana B

QC: Rotâmetro do concentrado

QP: Rotâmetro do permeado

PP: Manômetro do permeado

Figura 4.9 – (a) Fluxograma da instalação piloto de OI; (b) Imagem da instalação piloto de OI



Legenda:

RA: Reservatório de alimentação

BA: Bomba de alimentação

QA: Rotâmetro de alimentação

PA: Manômetro da alimentação

PP: Manômetro do permeado

PC: Manômetro do concentrado

RA(C): Registro de amostragem de concentrado

Ve: Válvula de esfera

QC: Rotâmetro do concentrado

Figura 4.10 – (a) Fluxograma da instalação piloto de NF; (b) Imagem da instalação piloto de NF

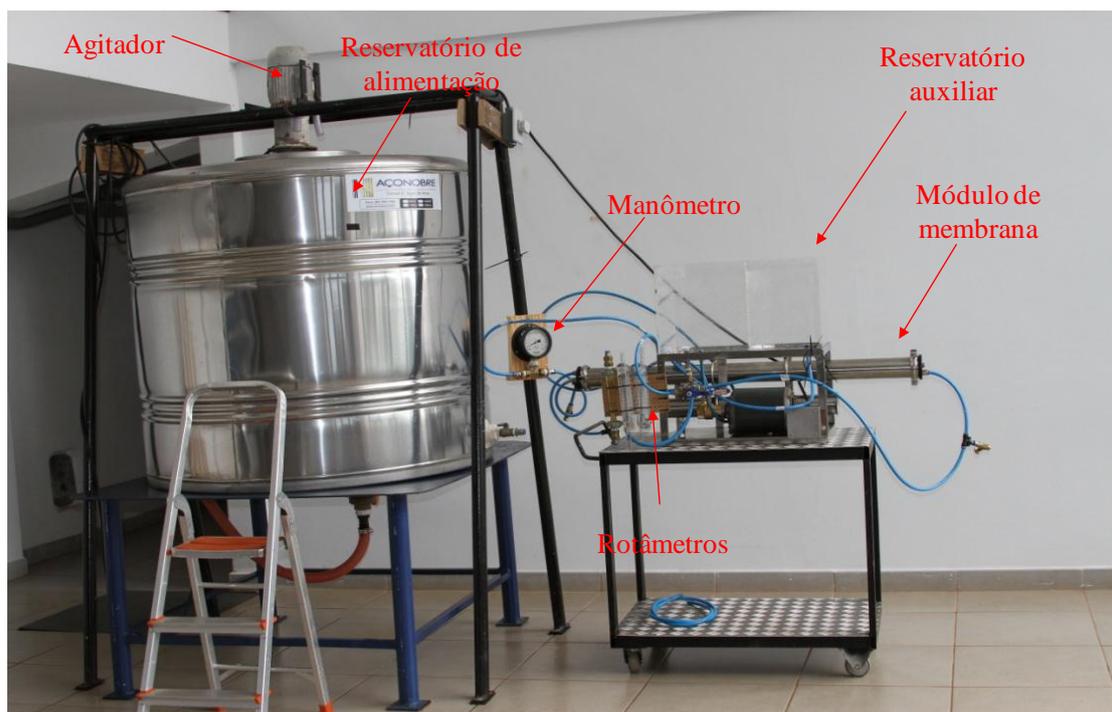


Figura 4.11 – Visão geral instalação piloto de OI e NF, com indicação dos principais componentes

A instalação piloto contava com um reservatório de alimentação com um volume de 1m^3 , fabricado em aço inox. A escolha do material teve o objetivo de minimizar qualquer tipo reação/adsorção do BFA com o tanque de alimentação. O tanque também contava com sistema de agitação (agitador mecânico, potência de 0,5 CV, rotação de 1710 RPM). Esse reservatório, onde a água de estudo era preparada, recebia os fluxos de permeado e de concentrado de forma contínua, a fim de se manter uma concentração constante da solução de alimentação, estratégia também utilizada na literatura (Arsuaga *et al.*, 2008; Nghiem *et al.*, 2010 e Schleicher, 2013).

A instalação piloto era constituída por uma série de equipamentos, tubulações e instrumentos que permitiam a operação e o controle manual de todo o sistema (Figuras 4.9, 4.10 e 4.11). Segue uma breve descrição desses componentes:

- Módulos de OI e NF: Específicos para cada experimento, especificações detalhadas na Tabelas 4.2;
- Reservatório auxiliar: Confeção em acrílico, com volume nominal de 34 L, utilizado durante a realização das limpezas químicas;

- Bomba de alta pressão com palhetas rotativas (pressão máxima de 17,24 bar e vazão máxima de 378,6L/h): Bomba de alimentação do sistema, utilizada para pressurizar o módulo de membrana, gerando o gradiente de pressão necessário para os processos de OI e NF;
- Manômetros: Monitoramento das pressões de trabalho, pressão máxima de 10 bar, precisão de 0,1 bar;
- Rotâmetros: Confeção em acrílico, fluxo máximo de 20 LPM, precisão 1,0 LPM;
- Tubulações: Mangueira de poliuretano de 10 x 1,5 mm;
- Conexões: Foram utilizadas diversas conexões que permitiram as interligações entre as mangueiras, registros, rotâmetros e manômetros;
- Registros para amostragem: Modelo agulha, utilizados para realização da amostragem de água bruta, concentrados e permeados;

4.1.3 - Características das membranas

Nos experimentos do Grupo I foram utilizados dois tipos de membrana, sendo uma de ultrafiltração e outra de osmose inversa. A instalação piloto de ultrafiltração era dotada de um módulo de membrana de fibras-ocais modelo GS-5101U-S4, instalado em vaso de pressão de aço inox, operado com fluxo frontal, de fora para dentro. Ou seja, a água filtrada é recolhida no interior das fibras. A piloto de osmose inversa utilizava dois módulos da membrana modelo TW30-2521, idênticos, ligados em série, com área efetiva de 1,2 m², cada módulo. A membrana utilizada possuía geometria plana, disposta em módulos espiral, os módulos eram instalados em vasos de pressão distintos.

Para realização dos experimentos dos Grupos II e III foram utilizados módulos das membranas de nanofiltração NF270-2540 e NF90-2540, respectivamente, com área efetiva de 2,6 m², cada módulo. Ambos foram instalados na mesma estrutura da instalação piloto de osmose inversa. A membrana NF270 já havia sido utilizada antes da realização dos experimentos deste trabalho, enquanto que a NF90 estava nova. As duas membranas possuíam geometria plana, disposta em módulos espiral.

As membranas TW30, NF270 e NF90, utilizadas neste trabalho, apresentam fluxo tangencial à membrana, o que minimiza o efeito da polarização de concentração e o

fouling. Conforme relatado na literatura, esse tipo de fluxo segue a tendência de estudos realizados recentemente para processos que utilizem membranas de alta pressão, NF e OI. A pressão necessária para manter certo fluxo em membranas de fibra oca é muito inferior, quando comparado às membranas em espiral, portanto, o custo operacional para membranas em espiral pode ser maior devido ao custo de energia (Mierzwa *et al.* 2008b). Ao contrário das membranas de alta pressão, não existe uma padronização para a configuração de membranas de baixa pressão, MF e UF, assim, é possível encontrar estudos com várias configurações para esse tipo de membrana.

A Tabela 4.1 apresenta as principais características da membrana GS-5101U-S4, enquanto a Tabela 4.2 resume as principais características das membranas TW30, NF270 e NF90.

Tabela 4.1 – Principais características da membrana de UF, modelo GS-5101U-S4 (Kuraray CO. LTD. 2015)

Elemento	Dimensão nominal do poro (corte 9096)		0,02 μm
	Área efetiva da superfície da membrana		42m ²
	Vazão média (m ³ /h.módulo)		1,5 – 5,0
	Material	Membrana de fibra oca	Fluoreto de polivinilideno - PVDF
Material de envasamento		Poliuretano	
Compartimento	Dimensões (Diâmetro max. X Altura mm)		Ø189x1.160
	Material	Unidade principal	Aço inoxidável (SUS304)
		“O-ring”	Borracha de silicone
Condições de operação	Fluxo		Frontal (fora para dentro)
	Pressão de operação máxima permitida		0,5MPa
	Hidrofobicidade		Hidrofílica
	Recuperação (%)		90 - 98
	Permeabilidade (L/h.m ²) a 0,98bar		1.500
	Pressão Transmembrana máxima		0,3MPa (3 bar)
	Temperatura máxima permitida		40° C
Faixa de pH		1-10	

Tabela 4.2 – Principais características das membranas NF270, NF 90 e TW30

Característica	NF270	NF90	TW30
Material	Poliamida sobre suporte de polissulfona ^(e)	Poliamida sobre suporte de polissulfona ^(j)	Poliamida sobre suporte de polissulfona ⁽ⁿ⁾
Tipo	Semi-aromática ^{(f); (g)}	Aromática ^{(f); (g)}	-
Massa molecular de corte (Da)	200-300 ^(f)	200 ^{(b); (j)}	-
Ângulo de contato	32° ^(d) ; 23,4° ^(g)	42,2° ^(g) ; 63,2° ^(l) ; 54,6° ^(h)	-
Rejeição de NaCl	40% ^{(a); (d); (i);} ; 80% ^(h)	85% ^{(g); (i);} ; 90 a 96% ^{(h);} ; 95% ^(m)	-
Rejeição de CaCl ₂	43% ^{(g);} ; 50% ^(h)	95% ^(g)	-
Rejeição de COT	88,9% ^(g)	92,7% ^(g)	-
Rejeição de sais	-	-	99% ^(o)
Permeabilidade em água pura (L/(h.m ² .bar)	13,5 ^{(c); (d); (h);} ; 17,0 ^(b)	6,4 ^{(g);(i)}	2,8 ^(o)
Pressão máxima de operação (bar)	41 ^(e)	41 ^(j)	41 bar ⁽ⁿ⁾
Temperatura máxima (°C)	45 ^(f)	45 ^(f)	45 ⁽ⁿ⁾
Faixa de pH	3-10 ^(f)	3-10 ^(f)	-
Rugosidade	8,5 ^(g)	76,8 ^{(g);} ; 63,9 ^{(l); (m)}	-
Diâmetro médio dos poros (nm)	0,84 ^{(c); (d); (i)}	0,68 ^{(g); (i)}	-
Potencial Zeta para membrana virgem	-8,0 (pH 4) ⁽ⁱ⁾ -19,4 (pH 6) ⁽ⁱ⁾ -24,7 (pH 8) ^{(c); (i)}	5,1 (pH 4) ⁽ⁱ⁾ -17,8 (pH 6) ⁽ⁱ⁾ -27,3 (pH 8) ⁽ⁱ⁾	-
(Nghiem <i>et al.</i> (2004) ^(a) ; Semião e Schäfer (2011) ^(b) ; Nghiem <i>et al.</i> (2010) ^(c) ; Vogel <i>et al.</i> (2010) ^(d) ; FILMTEC™ (2015c) ^(e) ; Yüksel <i>et al.</i> (2013) ^(f) ; Nghiem <i>et al.</i> (2008) ^(g) ; Mondal e Wickramasinghe (2008) ^(h) ; Nghiem e Hawkes (2007) ⁽ⁱ⁾ ; FILMTEC™ (2015b) ^(j) ; Xu <i>et al.</i> (2006) ^(l) ; Arsuaga, <i>et al.</i> (2008) ^(m) ; FILMTEC™ (2015a) ⁽ⁿ⁾ ; FILMTEC™ (2015d) ^(o))			

As membranas TW30, NF270 e NF90 apresentam estrutura similar, denominada pelo fabricante de “*Thin-Film Composite*”, constituída por uma membrana de poliamida, ultrafina, na superfície superior, sobre suporte de polissulfona microporoso, e tudo isso sobre um tecido de reforço em poliéster. Porém, a diferença entre os tipos de membrana está na camada superior de poliamida que é adaptada às necessidades específicas de cada tipo de membrana. A NF270 apresenta uma fina membrana de poliamida semi-aromática à base de piperazina, enquanto a camada ativa, ou membrana, da NF90 é totalmente aromática (Yüksel *et al.*,2013; Nghiem *et al.*, 2008). Dessa forma, a NF90 caracteriza-se por se uma membrana “fechada”, com altos valores de rejeição de sais, enquanto a NF270 é caracterizada como uma membrana “aberta” com baixa rejeição de sais.

4.2 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A rotina experimental adotada nos Grupos I, II e III é detalhada neste item.

4.2.1 - Rotina experimental do Grupo I

Durante os experimentos com a membrana de UF foram avaliadas oito condições operacionais e três experimentos foram realizados para a avaliação da rejeição de BFA, denominada de 4 no esquema mostrado na Figura 4.12. As diferentes condições operacionais foram organizadas em 4 fases de acordo com os parâmetros avaliados, sendo: Fase 1- Condição padrão, indicada pelo fabricante; Fase 2 - Variação do intervalo entre limpezas; variação do fluxo de permeado; variação das condições de limpeza e pré-oxidação; Fase 3 – Adoção coagulação com cloreto de Polialumínio (PAC) e Fase 4 – Adição de bisfenol-A na alimentação (três experimentos).

Ainda no Grupo I, foram realizados outros três experimentos para avaliar a remoção de bisfenol-A e o desempenho da membrana de osmose inversa. O permeado da ultrafiltração foi utilizado para alimentar o reservatório de alimentação da instalação piloto de osmose inversa, sendo adicionado a esse permeado bisfenol-A. Esses experimentos ocorreram entre as condições operacionais avaliadas nas fases 2.5 e 2.6 da UF. A Figura 4.12 apresenta o esquema experimental do Grupo I.

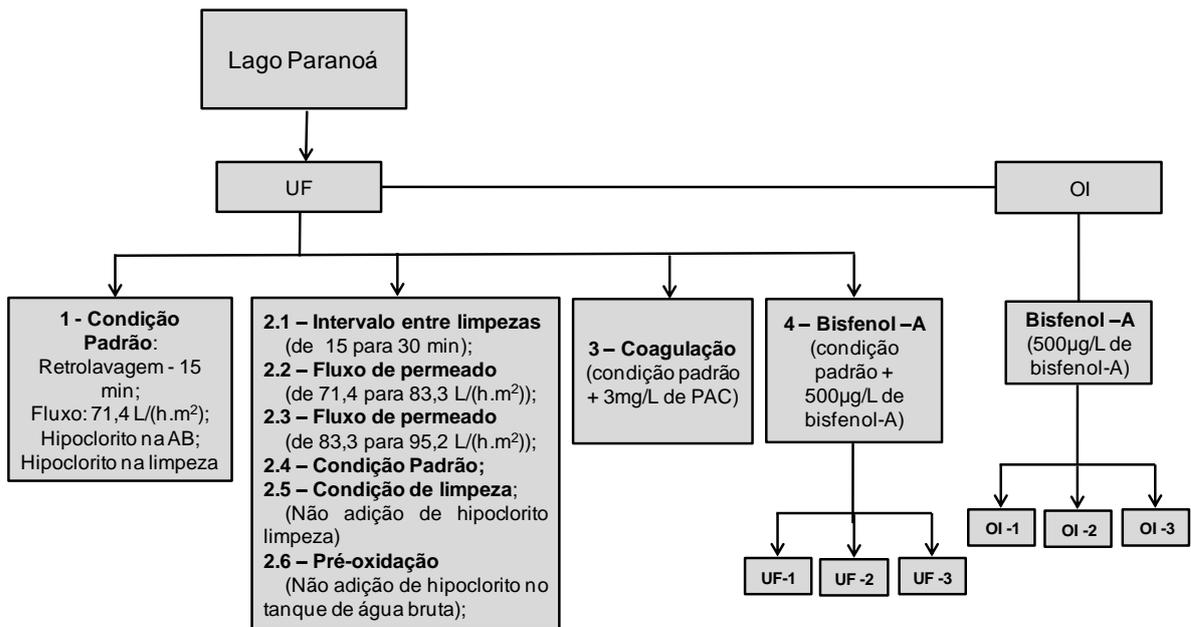


Figura 4.12 – Esquema experimental do Grupo I – Membrana de ultrafiltração GS-5101U-S4 e membrana de osmose inversa TW30

A definição dessa estrutura de trabalho teve como objetivo estudar a influência da variação de alguns parâmetros operacionais relevantes sobre a qualidade da água tratada pela UF e seu desempenho operacional. Os experimentos das fases 1, 2 e 3 foram realizados de forma contínua, ou seja, a água era captada do lago Paranoá, alimentava o sistema de UF de forma constante e o permeado e o concentrado retornavam para o lago, não causando impacto lago Paranoá, em função das baixas vazões de trabalho. A descrição das atividades desenvolvidas na instalação piloto de UF é resumida na Tabela 4.3, e o detalhamento descrito em seguida.

Na Fase 1 foram mantidas as condições padronizadas pelo fabricante, que consistia na realização de uma retrolavagem a cada 15 minutos; fluxo de permeado $71,4 \text{ L/(h.m}^2\text{)}$; adição de 1 mg/L de hipoclorito de sódio no tanque de água bruta e a realização de uma limpeza intensiva com adição de hipoclorito a cada 10 retrolavagens. O hipoclorito de sódio tinha o objetivo de reduzir os efeitos de *fouling* na membrana, sendo recomendado pelo fabricante uma dosagem de cerca de 1 mg/L na água bruta.

Na fase 2 foi realizada a variação de quatro parâmetros: (2.1) intervalo entre limpeza; (2.2 e 2.3) fluxo de permeado; (2.5) condições de limpeza e a (2.6) ausência de pré-oxidação, sendo avaliadas 6 condições operacionais. O tempo de operação para cada condição está

detalhado na Tabela 4.3. Na condição 2.1 o intervalo entre limpezas passou de 15 para 30 minutos, e as demais condições de operação foram mantidas. Na condição 2.2 foi estudada a influência do fluxo de permeado, que passou de 71,4 para 83,3 L/(h.m²). Outra variação do fluxo de permeado ocorreu na condição 2.3, quando o fluxo passou para 95,2 L/(h.m²). Na condição 2.4 a condição padrão foi retomada, de modo a se restabelecer o funcionamento do sistema. Na condição 2.5 a aplicação de hipoclorito de sódio na limpeza da membrana foi interrompida. E finalmente na condição 2.6 a aplicação de hipoclorito de sódio no tanque de água bruta foi interrompida.

Tabela 4.3 – Condições operacionais avaliadas na instalação piloto de ultrafiltração

Fase	Condição avaliada	Horas de operação	Condições de filtração		Limpeza		Adição de NaOCl – tanque de AB	PAC	
			Tempo de operação entre limpezas	Vazão	Periódica NaOCl	Intensa			
			Min	m ³ /h	2,40%				
1	Padrão fabricante	1437,6	15	3	Sim	Sim	Sim	Não	
2	Variação de diferentes condições operacionais	2.1-Intervalos de limpeza	151,2	30	3	Sim	Sim	Sim	Não
		2.2- Fluxo de permeado	139,2	15	3,5	Sim	Sim	Sim	Não
		2.3- Fluxo de permeado	60	15	4	Sim	Sim	Sim	Não
		2.4- Condição padrão	569	15	3	Sim	Sim	Sim	Não
		2.5- Adição NaOCl limpeza	108	15	3	Não	Sim	Sim	Não
		2.6-Pré-oxidação	120	15	3	Não	Sim	Não	Não
3	Coagulação	3- Coagulação	141,6	15	3	Não	Sim	Não	Sim
4	Bisfenol-A	4.1-Bisfenol-A	6	15	3	Não	Sim	Não	Não
		4.2-Bisfenol-A	6	15	3	Não	Sim	Não	Não
		4.3-Bisfenol-A	6	15	3	Não	Sim	Não	Não

Na fase 3 foi avaliado o efeito da adição do coagulante cloreto de polialumínio (PAC) no comportamento da instalação piloto e na qualidade da água tratada, sendo adotada uma dosagem de 3mg/L de PAC. A escolha do coagulante foi realizada a partir de ensaios em escala de bancada, que simulava a operação da unidade piloto, e foram avaliados os coagulantes PAC e sulfato de alumínio. A definição da dosagem do coagulante foi realizada por meio de ensaios de *jar teste*.

Na fase 4 foram mantidas as condições padronizadas de operação e adicionado à água bruta 500µg/L do microcontaminantes bisfenol-A, a fim de avaliar a sua remoção pela membrana de UF. Esse experimento foi realizado em batelada, ou seja, o tanque de água

bruta era completado com água do lago Paranoá e adicionado o BFA, essa mistura era homogeneizada e iniciada a operação, o concentrado e o permeado retornavam para o tanque de água bruta. Esses experimentos foram realizados em triplicata, com duração de 6 horas cada. As coletas para avaliação da concentração de BFA, no concentrado, permeado e água bruta, foram realizadas em 3 momentos: após 15 minutos, 2 e 6 horas de operação.

As diferentes condições operacionais eram inseridas nos programas disponíveis para determinação das rotinas experimentais. Dessa forma, a rotina operacional era comandada pelo sistema de automação, que operava no modo automático, sem a interferência humana.

O funcionamento básico da instalação piloto de UF pode ser descrito em 7 estágios, que estão descritos abaixo, enquanto a Figura 4.13 ilustra esses estágios:

1. Preenchimento de água: tempo que o módulo de membrana leva para ser preenchido com água, considerando que a partida foi feita em estado drenado;
2. Filtração: estabelece o tempo de ultrafiltração, esse tempo foi uma das condições operacionais avaliadas no presente trabalho. De um modo geral, esse tempo deve ser otimizado de maneira que a PTM não ultrapasse 100 Kpa (1bar);
3. Retrolavagem: a bomba de pressurização do sistema é desligada, e ocorre abertura da válvula de ar e injeção de ar comprimido em sentido contrário ao fluxo, de dentro para fora da membrana;
4. Despressurização: abertura da válvula de saída de água, aliviando a pressão exercida pela injeção de ar comprimido no módulo da membrana;
5. Preenchimento de água: entrada de água bruta para preencher novamente o módulo para o próximo estágio;
6. Borbulhamento: injeção de ar comprimido pela base do módulo para que ocorra a movimentação das fibras da membrana e, conseqüentemente, a desagregação de partículas sólidas da superfície da membrana;
7. Drenagem: o concentrado, ou água de lavagem, era drenada do módulo.

Além dos sete estágios de operação citados acima, a instalação piloto permitia a realização de retrolavagens mais intensas. Em caso de anormalidade, o sistema interrompia sua operação e emitia um aviso luminoso no painel frontal do supervisório.

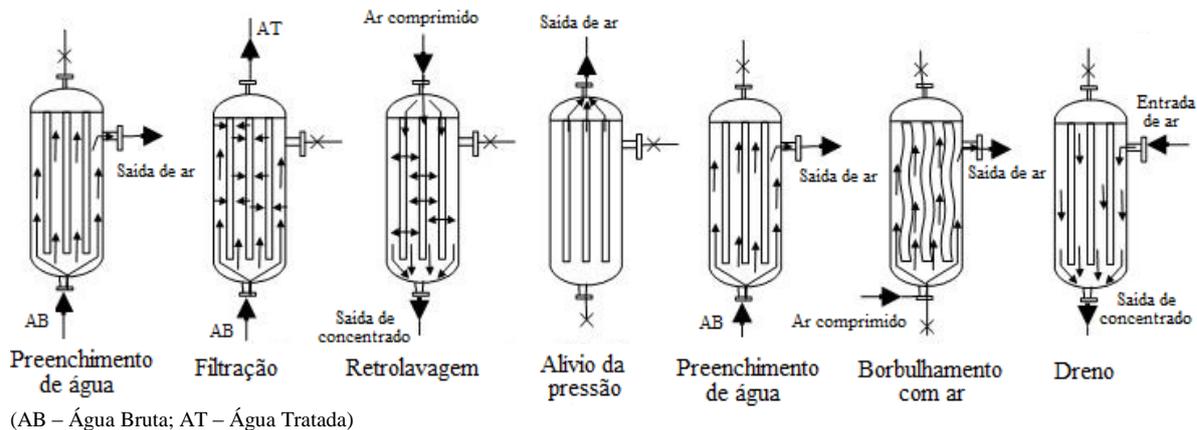


Figura 4.13 – Esquema de operação da instalação piloto de UF (Modificado - Kuraray, 2015)

Também utilizando uma membrana de fibra oca, fabricada em PVDF, Souza e Basu (2013) estudaram três procedimentos de limpeza e concluíram que a combinação da lavagem com ar, retrolavagem e relaxamento da membrana foi mais eficiente, quando comparada à lavagem com ar e retrolavagem ou à lavagem com ar e o relaxamento da membrana. Os Autores também observaram que o relaxamento a cada 15 min da membrana apresentou vantagem para a redução da incrustação em relação ao relaxamento com 5 minutos. Neste trabalho foi adotado um procedimento similar ao avaliado como mais eficiente pelos Autores.

Para a avaliação do desempenho operacional da instalação piloto de UF foi realizado um monitoramento diário dos seguintes parâmetros: pressão de alimentação, pressão do permeado, pressão transmembrana, vazão de permeado, tempo de operação e temperatura. Esse monitoramento era realizado, preferencialmente, na metade de um ciclo de filtração.

Para a avaliação de variações na qualidade da água do lago Paranoá, foi instalado um turbidímetro contínuo na linha de água bruta. Os parâmetros turbidez da água bruta e tratada, pH da água bruta e tratada e cloro residual também eram monitorados diariamente. Para avaliação da eficiência da unidade piloto, em termos de remoção de contaminantes, foram realizadas duas vezes por semana análises de vários parâmetros físico-químicos e bacteriológicos da água bruta e permeado. A clorofila-a, o nitrogênio total e os trihalometanos (THM) foram monitorados durante todos os experimentos de UF, enquanto o monitoramento dos parâmetros amônia, cálcio, carbono orgânico dissolvido, cloreto, coliformes totais, *Escherichia coli*, dureza total, fluoreto, fosfato, magnésio, nitrato, nitrito,

potássio, sódio e sulfato foi iniciado a partir da Fase 2.4 e continuou até o final dos experimentos com a membrana de UF. As análises desses parâmetros foram realizadas pelo Laboratório Central da Caesb. De posse dos resultados das análises, foi calculada a rejeição da membrana de UF com relação aos diversos contaminantes.

Nos experimentos com a membrana de OI o permeado da UF (Fases 2.5 e 2.6) era transferido para o reservatório de alimentação da unidade piloto de OI, onde era então adicionado o BFA. Durante os experimentos o permeado e concentrado retornavam a esse reservatório de alimentação.

Os experimentos com a membrana de osmose inversa também foram realizados em triplicata, porém, com duração de 48 horas para cada experimento. A instalação piloto utilizada nos experimentos de OI não contava com nenhum tipo de automação, ao contrário do observado na unidade piloto de ultrafiltração. Dessa forma, todos os ajustes e operação eram realizados manualmente. O procedimento operacional adotado teve como base as orientações do fabricante (manual da instalação piloto) e está descrito a seguir.

O experimento era iniciado com a homogeneização do contaminante no reservatório de alimentação (RA – Figura 4.10 e 4.12). Em seguida, era realizada a drenagem do ar presente no sistema, ligando a bomba e aguardando o tempo necessário, posteriormente, a válvula de controle do concentrado (Figura 4.10 e 4.12) era fechada parcialmente. A válvula de concentrado continuava sendo fechada lentamente até que a pressão atingisse o valor de 8 bar. Uma vez atingida a pressão de trabalho, era iniciado monitoramento do processo de separação pela OI. Durante a operação eram realizadas coletas nos seguintes tempos: 0, 1, 2, 4, 6, 8, 20, 24, 30, 36 e 48 horas de operação.

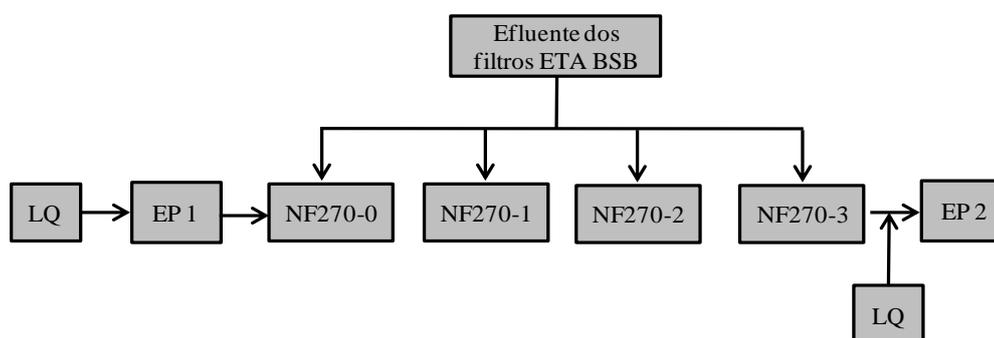
Em cada tempo supracitado eram realizadas coletas de amostras para análise de BFA nos seguintes pontos de amostragem: água bruta (AB), concentrado do módulo da membrana A (CA), concentrado do módulo da membrana B (CB), permeado da membrana A (PA) e permeado da membrana B (PB). As amostras foram preservadas em ambiente resfriado. Nos mesmos tempos de operação os parâmetros operacionais, pressão da linha de água bruta, pressão de CA, pressão de CB, pressão de permeado final (após união da vazão do permeado das membranas A e B), vazão da água bruta, Vazão CB e vazão do permeado final eram monitorados e os valores registrados.

4.2.2 - Rotina experimental dos Grupos II e III

A rotina experimental adotada para os experimentos dos Grupos II e III foi semelhante à descrita para a membrana de OI, inclusive a duração e a frequência das coletas de amostras também foram mantidas. Como nestes Grupos a instalação piloto era dotada de somente um módulo de membrana, as coletas para análise de BFA foram realizadas em 3 pontos de amostragem (água bruta, concentrado e permeado).

Assim, para a avaliação da rejeição de bisfenol-A o reservatório de alimentação era completado com o efluente dos filtros da ETA Brasília e adicionado o BFA, essa mistura era homogeneizada e iniciada a operação. Coletas de amostras do permeado, concentrado e alimentação (denominada de água bruta) eram realizadas com 0, 1, 2, 4, 6, 8, 20, 24, 30, 36 e 48 horas de operação. Nos dois Grupos foi realizado um experimento sem a adição do BFA, com objetivo de avaliar possíveis interferências do contaminante no desempenho das membranas, esses experimentos foram denominados de NF270-0 e NF90-0. Além disso, foram incluídos ensaios de permeabilidade e limpeza química.

No caso da membrana NF270, foram realizados três experimentos, denominados NF270-1, NF270-2 e NF270-3, e quatro para a membrana NF90, denominados NF90-1, NF90-2, NF90-3 e NF90-4. O esquema experimental desenvolvido nos Grupos II e III é apresentado nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

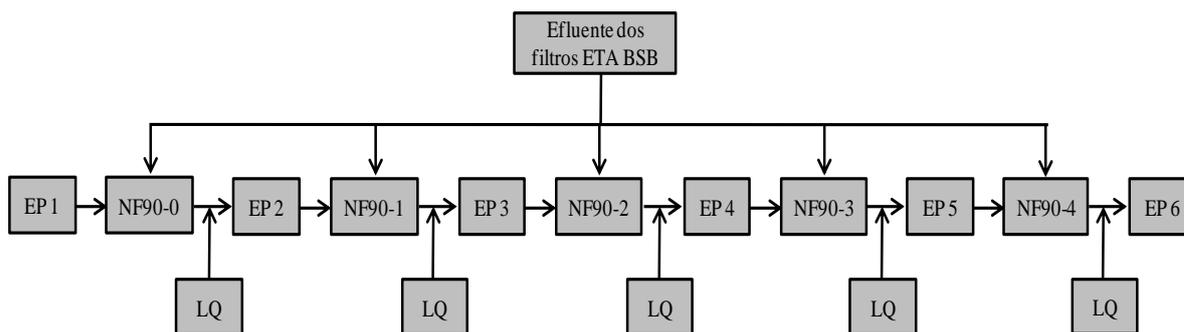


Legenda:

NF270: Módulo de membrana utilizado
ETA BSB: Estação de tratamento de água de Brasília
LQ: Limpeza química
EP1: Ensaio de permeabilidade 1

NF270-0: Experimento sem adição de BFA
NF270-1: Primeiro experimento com adição de BFA
NF270-2: Segundo experimento com adição de BFA
NF270-3: Terceiro experimento com adição de BFA
EP2: Ensaio de permeabilidade 2

Figura 4.14 – Esquema experimental do Grupo II – Membrana de nanofiltração NF270



Legenda:

NF90: Módulo de membrana utilizado

ETA BSB: Estação de tratamento de água de Brasília

EP1: Ensaio de permeabilidade 1

NF90-0: Experimento sem adição de BFA

LQ: Limpeza química

EP2: Ensaio de permeabilidade 2

NF90-1: Primeiro experimento com adição de BFA

EP3: Ensaio de permeabilidade 3

NF90-2: Segundo experimento com adição de BFA

EP4: Ensaio de permeabilidade 4

NF90-3: Terceiro experimento com adição de BFA

EP5: Ensaio de permeabilidade 5

NF90-4: Quarto experimento com adição de BFA

EP6: Ensaio de permeabilidade 6

Figura 4.15 – Esquema experimental do Grupo III – Membrana de nanofiltração NF90

Ainda de forma semelhante aos experimentos de OI, para análise do desempenho operacional das membranas foi realizado o acompanhamento e registro das pressões e vazões da água bruta, concentrado e permeado. As vazões de concentrado e permeado foram medidas pelo método volumétrico, ou seja, foi realizada coleta de permeado e concentrado em uma proveta durante um tempo fixo e calculadas as vazões. A vazão de água bruta foi medida no rotâmetro e também calculada por meio da soma das vazões de permeado e concentrado obtidas pelo método volumétrico, para simples comparação.

Como já comentado, foram também realizados ensaios de permeabilidade e limpeza química nos experimentos dos Grupos II e III. No caso do Grupo II, esses procedimentos ocorreram no início e no fim do conjunto de experimentos (Figura 4.14), enquanto no Grupo III foram realizados antes e depois de cada experimento, permitindo a avaliação mais detalhada do efeito do *fouling* e da limpeza química na permeabilidade da membrana (Figura 4.15). A rotina experimental desenvolvida para a realização dos ensaios de permeabilidade e limpeza química é descrita em item específico.

Os parâmetros clorofila-a e nitrogênio total, amônia, cálcio, carbono orgânico dissolvido, cloreto, coliformes totais, *Escherichia coli*, dureza total, fluoreto, fosfato, magnésio, nitrato, nitrito, potássio, sódio e sulfato foram analisados em dois dos quatro experimentos

do Grupo II, e em todos os experimentos do Grupo III. Além disso, foi incluído no Grupo III o monitoramento da condutividade, sólidos totais dissolvidos e da absorbância medida no comprimento de onda 254nm (ABS UV₂₅₄), comumente utilizada para determinação indireta da presença de matéria orgânica natural em amostras de água bruta e tratada. A Tabela 4.4 apresenta um resumo dos parâmetros analisados e da frequência de monitoramento dos Grupos II e III.

Tabela 4.4 – Parâmetros e frequência de monitoramento dos Grupos II e III

Parâmetro	Grupo II		Grupo III	
	Realizado	Frequência	Realizado	Frequência
Bisfenol-A	Sim	0, 1, 2, 4, 6, 8, 20, 24, 30, 36 e 48 horas de operação	Sim	0, 1, 2, 4, 6, 8, 20, 24, 30, 36 e 48 horas de operação
Condutividade	Não		Sim	
Absorbância	Não		Sim	
Sólidos Totais Dissolvidos	Não		Sim	
pH	Não		Sim	
Temperatura	Não		Sim	
Turbidez	Sim	1 vez por experimento (2 de 4 experimentos)	Sim	1 vez por experimento
Cálcio	Sim		Sim	
Carbono Orgânico Dissolvido	Sim		Sim	
Cloreto	Sim		Sim	
Clorofila a	Sim		Sim	
Coliformes Totais e <i>Escherichia coli</i>	Sim		Sim	
Dureza Total	Sim		Sim	
Fluoreto	Sim		Sim	
Fosfato	Sim		Sim	
Magnésio	Sim		Sim	
Nitrato	Sim		Sim	
Nitrito	Sim		Sim	
Amônia	Sim		Sim	
Nitrogênio Total	Sim		Sim	
Potássio	Sim		Sim	
Sódio	Sim	Sim		
Sulfato	Sim	Sim		

4.2.3 - Rotina experimental da limpeza química das membranas de NF

A deposição de partículas sobre as membranas pode causar a redução da produção de permeado, alteração da rejeição de contaminantes e o aumento da diferença de pressão entre a alimentação e o concentrado. Dessa forma, faz-se necessária a remoção desses materiais, e para isso foram realizadas limpezas químicas nas membranas de nanofiltração. Os produtos químicos utilizados na limpeza foram hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl).

Ao final de cada experimento era realizada a remoção do concentrado do sistema, alimentando o módulo de membrana com água deionizada em baixas pressões, deslocando para fora o concentrado que ficava retido no sistema. Para tal era necessário o ajuste no sistema, remanejando as tubulações de alimentação, permeado e concentrado do reservatório de alimentação para o reservatório auxiliar.

A limpeza química propriamente dita era iniciada com o produto alcalino (NaOH), e em seguida era realizada a limpeza ácida (HCl). Essa sequência foi adotada porque os produtos ácidos reagem com compostos orgânicos, sílica e biofilme, obstruindo ainda mais a membrana, podendo causar um declínio irreversível do desempenho. Dessa forma, o NaOH promovia a remoção de contaminantes orgânicos, e seguida o HCl atuava na remoção de carbonatos e outros compostos inorgânicos. O procedimento de limpeza foi realizado seguindo a orientação do fornecedor das membranas, conforme resumido no Apêndice A.

4.2.4 - Rotina experimental dos ensaios de permeabilidade

A permeabilidade hidráulica é utilizada para descrever a passagem de água pura pela membrana, e, portanto, os ensaios de permeabilidade foram conduzidos utilizando água pura (tipo MILLI-Q) que era recalcada de um reservatório de 34 L. Inicialmente a bomba era acionada com recirculação total, ou seja, a válvula de ajuste totalmente aberta, e nessa situação a pressão de alimentação era de 3 bar. Após estabilização em 3 bar eram realizadas as medições de vazões de permeado e de concentrado, temperatura e pressão da água bruta, do concentrado e do permeado. Posteriormente, a pressão de alimentação do

módulo era ajustada para outras pressões e novas medições de vazão eram realizadas. Esse processo se repetiu para as pressões de 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 bar.

A partir dos dados levantados foram determinados os valores de fluxo de permeado, que, por sua vez, foram normalizados para a temperatura de 25°C, para permitir a comparação de fluxos gerados em todos os ensaios. A normalização foi realizada por meio da determinação de um fator de correção, calculado de acordo com as Equações 3.13 e 3.14, que era multiplicado ao fluxo de permeado obtido para a temperatura de permeação, conforme Equação 3.15.

A permeabilidade hidráulica (L_p) foi determinada por meio da inclinação (coeficiente angular) da reta resultante da representação gráfica entre o fluxo de permeado normalizado em função da pressão transmembrana. Para a determinação da pressão transmembrana o diferencial de pressão osmótica foi desconsiderado, uma vez que os ensaios de permeabilidade hidráulica são realizados com água deionizada.

4.3 - METODOLOGIAS ANALÍTICAS

As análises dos vários parâmetros monitorados foram realizadas em 4 laboratórios diferentes: as análises para identificação e quantificação de BFA foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB); as análises para o monitoramento do sistema de UF (temperatura, turbidez da água bruta e tratada, pH da água bruta e tratada e cloro residual) foram realizadas em um pequeno laboratório montado junto à unidade piloto; as análises turbidez, absorvância, pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos, temperatura, utilizadas para o monitoramento das instalações piloto de NF foram realizadas no laboratório da Estação de Tratamento de Água de Brasília (ETA Brasília); e, finalmente as análises de amônia, cálcio, carbono orgânico dissolvido, carbono total, cloreto, clorofila-a, coliformes totais, *Escherichia coli*, dureza total, fluoreto, fosfato, magnésio, nitrato, nitrito, nitrogênio total, potássio, sódio e sulfato foram realizadas pelo Laboratório Central da Caesb, e nesse caso foram realizadas por funcionários deste laboratório.

A Tabela 4.5 apresenta um resumo dos parâmetros, instrumento e método adotado para análise dos vários parâmetros.

Tabela 4.5 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos monitorados, métodos e instrumentos utilizados

Análise	Instrumento	Método
Bisfenol-A	Sistema de CLAE Shimadzu	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)
Condutividade	Condutivímetro, Hach (Sension5)	Condutivímetro (2510.B, SM-22*)
	Condutivímetro, Jenway, modelo 4510	
Absorbância	Espectrofotômetro Hach/DR5000	Absorção de raios ultravioleta (UV) em 254 nm, com cubeta de quartzo de 10mm (5910.B, SM-22*)
Sólidos Totais Dissolvidos	Condutivímetro, Hach (Sension5)	Condutivímetro
pH	HORIBA	Potenciométrico (4500.B, SM-22*)
	Digimed, modelo DM22 Digimed, modelo DM20	
Turbidez	Hach 2100Q	Nefelométrico (2130.B, , SM-22*)
	Hach, 2100 N	
Temperatura	Termômetro de mercúrio	Visual
Cloro residual	SIBATA	Comparação visual
Carbono Orgânico Dissolvido	Analisador de Carbono e Nitrogênio marca Analytik Jena, modelo Multi N-C 2100 S	Combustão em alta temperatura (5310.B, , SM-22*)
Carbono Total		
Nitrogênio Total		
Clorofila a	Espectrofotômetro UV/Vis marca Perkin Elmer, modelo Lambda 25	Espectrofotométrico com extração por acetona 90% - Monocromático (5540.C, SM-22*)
Coliformes Totais e <i>E-coli</i>	Sala climatizada a 35 + 0,5 °C, marca Ethik, modelo 421/SLDE	Substrato Enzimático (9223.B, SM-22*)
Cálcio	Cromatógrafo Iônico marca Metrohm modelo 850 Professional IC	Cromatografia iônica (4110, SM-22*)
Cloreto		
Dureza Total		
Fluoreto		
Fosfato		
Magnésio		
Nitrato		
Nitrito		
Amônia		
Potássio		
Sódio		
Sulfato		

*SM-22: Standard Methods, 22ª Edição (APHA, AWWA, WEF, 2012)

Para a identificação e quantificação do BFA na água bruta, concentrado e permeado foi utilizado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da marca Shimadzu, composto por: três bombas de alimentação da fase móvel (apenas uma foi utilizada) com desgaseificador, válvula de injeção manual de amostra com *loop* de injeção de 100 µL, forno de coluna, detector fotodiodo e módulo de comunicação/controle. A

coluna utilizada nas análises foi do tipo RP-18 (4mm de diâmetro, 125mm de comprimento e recheio com partículas de 5 μ m de diâmetro), sendo a pré-coluna do tipo C18, da mesma composição da coluna. O sistema utilizado é apresentado na Figura 4.16, sendo que alguns módulos apresentados não foram utilizados.



Figura 4.16 – Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência utilizada nas análises de BFA.

A metodologia adotada para análise e quantificação de BFA já estava implementada no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (Schleicher, 2013), foram realizadas pequenas alterações para melhorar a intensidade e resolução do sinal de modo a reduzir o tempo de análise, já que a injeção de cada amostra era realizada de forma manual. As condições analíticas utilizadas estão resumidas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Condições das análises utilizadas na etapa de cromatografia líquida. (modificada - Schleicher (2013))

Parâmetro	Condição/Valor
Coluna	RP-18 (4mm diam. 125mm comp.)
Pré-coluna	C18
Temperatura do forno	30°C
Fluxo	Isocrático 1 mL/min
Fase Móvel	Água deionizada/Acetonitrila HPLC (60:40) com Ácido Fórmico 0,05% (v/v)
Comprimento UV	280 nm
Volume de injeção	100 μ L
Duração da análise	5 minutos

O método passou por duas calibrações, uma para os experimentos do Grupo I e outra para os experimentos dos Grupos II e III. Ambas foram realizadas com 5 níveis de concentração, injetados em triplicata, nas seguintes concentrações: 30; 100; 300; 500 e 700 µg/L. O ajuste linear dos pontos obtidos gerou uma reta com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,992 e 0,999, respectivamente. Na primeira calibração o limite de detecção (LD) foi de 1,7 e de quantificação (LQ) foi de 2,83, enquanto na segunda calibração o LD foi de 2,84 e o LQ foi de 4,73. Em função da concentração de BFA utilizada na água de estudo (500 µg/L) e dos valores de limites de quantificação e detecção do método, optou-se por não adotar procedimentos de extração e concentração das amostras previamente às análises por CLAE.

5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os experimentos do Grupo I, que utilizaram água do lago Paranoá como matriz, foram iniciados em outubro de 2014 e concluídos em abril de 2015, quando foram iniciados os experimentos do Grupo II e III, que utilizaram como matriz efluente dos filtros da Estação de Tratamento de Água de Brasília (ETA Brasília) e foram concluídos em agosto de 2015. Os resultados e discussões relativos aos dados obtidos nos experimentos com as membranas de ultrafiltração, de osmose inversa e de nanofiltração são apresentados nas seções a seguir.

5.1 - RESULTADOS DO GRUPO I

Este item apresenta os resultados operacionais e de rejeição obtidos no Grupo I, em que a água do lago Paranoá foi tratada por meio de ultrafiltração (modelo GS-5101-S4, Kuraray) seguido, ou não, de osmose inversa (modelo TW30-2521, Filmtec/DOW). Os resultados individuais dos experimentos do Grupo I são apresentados no Apêndice B.

5.1.1 - Caracterização da água do lago Paranoá

A água utilizada nos experimentos do Grupo I foi captada diretamente do lago Paranoá de forma contínua. Os experimentos desse grupo tiveram duração de 123 dias, e o monitoramento da água do lago Paranoá nesse período ocorreu, em média, 2 vezes por semana. A estatística descritiva da caracterização da água do lago Paranoá é apresentada na Tabela 5.1, destacando-se os baixos valores de turbidez, concentrações de clorofila-*a* e dureza total. Além disso, apesar da proximidade do lançamento do efluente terciário da ETE Brasília Norte, as concentrações de nutrientes e carbono orgânico dissolvido não são elevadas.

Como os experimentos da membrana de UF foram realizados no período de chuva os valores de turbidez apresentados na Tabela 5.1 são superiores à média anual para o lago Paranoá, que apresenta os seguintes resultados: mínimo de 0,7UT, máximo de 6,2UT e média de 1,9 UT. Porém, os valores dos demais parâmetros são comuns para o lago Paranoá. Ampliando o período de amostragem para todo o ano de 2015, e utilizando os dados de 5 diferentes pontos de amostragem ao longo de toda a extensão do lago, não são

observadas variações significativas, por exemplo, a média dos resultados anuais de nitrato foi 0,4mg/L, de nitrogênio total 1,7mg/L, de clorofila 2,6 µg/L, e de condutividade 95,7µS/cm.

Tabela 5.1 – Caracterização da água do lago Paranoá

Parâmetros	Número de Dados	Mínimo	Máximo	Médio	Desvio padrão
Temperatura °C	120	23,1	28,9	25,8	1,2
Turbidez UT	120	2,2	12,6	5,4	2,2
Coliformes Totais (NMP/100mL)	23	1,5 x 10 ³	>2,4 x 10 ³	-	-
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	21	1,3 x 10 ¹	1,5 x 10 ⁴	-	-
Clorofila (µg/L)	46	0,4	7,1	3,9	1,6
Carbono Orgânico Dissolvido (mg/L)	11	0,1	4,3	2,0	1,7
pH	118	6,7	8,5	7,4	0,4
Dureza Total (mg/L)	22	4,1	27,5	22,6	4,3
Magnésio (mg/L)	22	0,1	1,6	1,0	0,3
Cálcio (mg/L)	22	1,4	8,3	7,5	1,4
Condutividade (µS/cm)	17	93,6	194,0	110,6	23,8
Cloreto (mg/L)	22	0,9	20,6	7,2	3,7
Fluoreto (mg/L)	22	0,1	0,2	0,2	0,04
Fosfato (mg/L)	22	<1	1,2	-	-
Nitrato (mg/L)	22	0,3	1,7	0,5	0,3
Nitrito (mg/L)	22	<0,1	<0,1	-	-
Amônia (mg/L)	22	<0,206	0,46	-	-
Nitrogênio Total (mg/L)	39	1,1	5,1	1,9	0,7
Potássio (mg/L)	22	0,3	3,8	2,0	0,5
Sódio (mg/L)	22	1,1	23,2	7,8	3,8
Sulfato (mg/L)	22	7,2	11,5	8,4	0,9

5.1.2 - Desempenho operacional da membrana de ultrafiltração

5.1.2.1 - Fluxo de permeado e pressão transmembrana

O modo de operação adotado durante os experimentos com a instalação piloto de UF foi de fluxo constante. Ou seja, nesse modo de operação o fluxo de permeado é fixado e a pressão transmembrana varia com o tempo. Dessa forma, a vazão de permeado foi previamente definida para cada fase dos experimentos e a instalação piloto programada para manter essa vazão ao longo dos experimentos.

Os valores de fluxo de permeado (J_p) e a pressão transmembrana (PTM) foram normalizados a 20°C, e avaliados em conjunto com a turbidez da água bruta e, dessa forma, é possível avaliar a influência da variação da qualidade da água bruta no desempenho da membrana em relação a esses parâmetros operacionais. A partir da normalização dos dados, as variações da PTM e do fluxo de permeado poderão ser atribuídas à incrustação ou outros fenômenos que promovem o aumento da resistência da membrana, e não à variação de temperatura. A Figura 5.1 ilustra os resultados da pressão transmembrana normalizada a 20°C (PTM(20°C)), do fluxo de permeado normalizado a 20°C (J_p (20°C)) e da turbidez da água bruta, para as condições de operação padronizadas pelo fabricante.

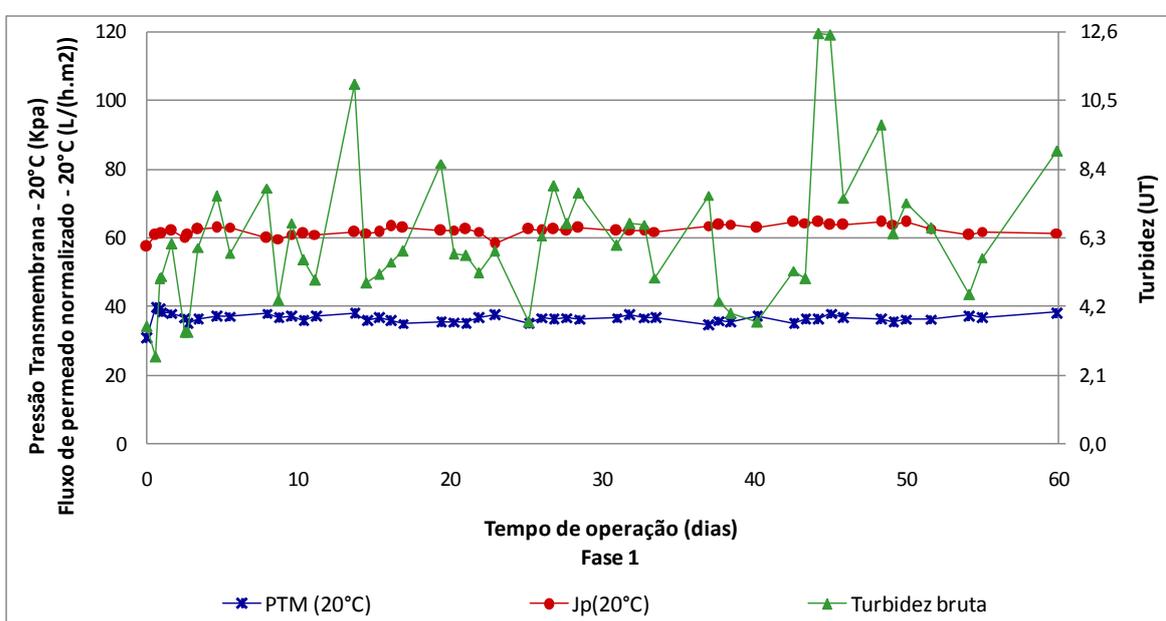


Figura 5.1 – Pressão transmembrana e fluxo de permeado normalizados a 20°C e turbidez da água bruta obtidos na condição padrão de operação da UF - Fase 1.

Durante a Fase 1 a operação da instalação piloto ocorreu sob condições padronizadas pelo fabricante (padrão de referência), ou seja: a limpeza ocorreu a cada 15 minutos; a J_p era de 71,4L/(h.m²); ocorria a adição de 1mg/L de hipoclorito de sódio (NaOCl) ao tanque de água bruta; e realização de limpeza intensiva a cada 10 limpezas periódicas. Como pode ser observado na Figura 5.1, não foram observadas variações significativas na PTM (20°C) e no J_p (20°C) ao longo dos 60 dias de operação, mesmo diante de variações na turbidez da água bruta.

Nas fases experimentais que se seguiram alguns parâmetros operacionais foram alterados a fim de se avaliar a influência da adoção de diferentes condições operacionais no

desempenho da membrana de UF. Foram avaliadas as seguintes condições operacionais: tempo de operação entre limpezas; variação do fluxo de permeado; utilização de NaOCl durante a limpeza; pré-oxidação com NaOCl; coagulação com cloreto de polialumínio (PAC), além da condição padrão de referência. A Figura 5.2 apresenta o comportamento da PTM(20°C), $J_p(20^\circ\text{C})$ e da turbidez da água bruta para todas as fases experimentais avaliadas, exceto a Fase 4, em que se avaliou a remoção de BFA, que é apresentada separadamente. No caso da Fase 1, estão apresentados apenas os resultados a partir do trigésimo dia do experimento (resultados completos apresentados na Figura 5.1) para efeito de comparação.

Como pode ser observado na Figura 5.2 o aumento do tempo de operação entre limpezas, de 15 para 30 min durante a Fase 2.1 provocou elevação gradual da PTM (de 37,5 kPa para 43,1 kPa em 6 dias de operação) comportamento observado em outros trabalhos como Wang *et al* (2008).

Wang *et al* (2008) avaliaram os intervalos entre retrolavagens de 30, 60 e 120 min, valores elevados em função do fluxo tangencial adotado pelos Autores. A PTM atingiu o limite de operação (aproximadamente 80 kPa, ou 0,8bar) com aproximadamente 15 e 12 dias para respectivamente os intervalos de 60 e 120min., enquanto a adoção de período de permeação de 30 minutos resultou em suave aumento da PTM nos 28 dias analisados. No caso do presente trabalho, a partir da extrapolação dos dados obtidos durante a operação da Fase 2.1, pode-se inferir que para atingir a PTM limite indicada pelo fabricante seriam necessários cerca de 130 dias de operação, o que mostra certa coerência entre os resultados, considerando a diferença de modo de operação entre os dois sistemas. Ressalta-se, entretanto, que para determinar um intervalo ótimo entre as retrolavagens seria necessária a condução de experimentos com outros intervalos de tempo de operação entre limpeza e fazer uma análise do impacto na vida útil da membrana.

Na Fase 2.2 (duração de 5,8 dias) o intervalo entre retrolavagens retornou para 15 minutos e foi promovido um aumento do fluxo de permeado, que passou de 71,4L/h.m² (1,71m/d) para 83,3L/h.m² (2,0m/d), assim como no caso anterior, houve uma tendência de aumento da PTM. Entretanto, na Fase 2.3, quando o fluxo foi aumentado ainda mais, passando para 95,2 L/h.m² (2,28 m/d), houve um aumento expressivo da PTM ao longo dos dias analisados (ver Figura 5.2). Esse experimento foi interrompido no quarto dia em

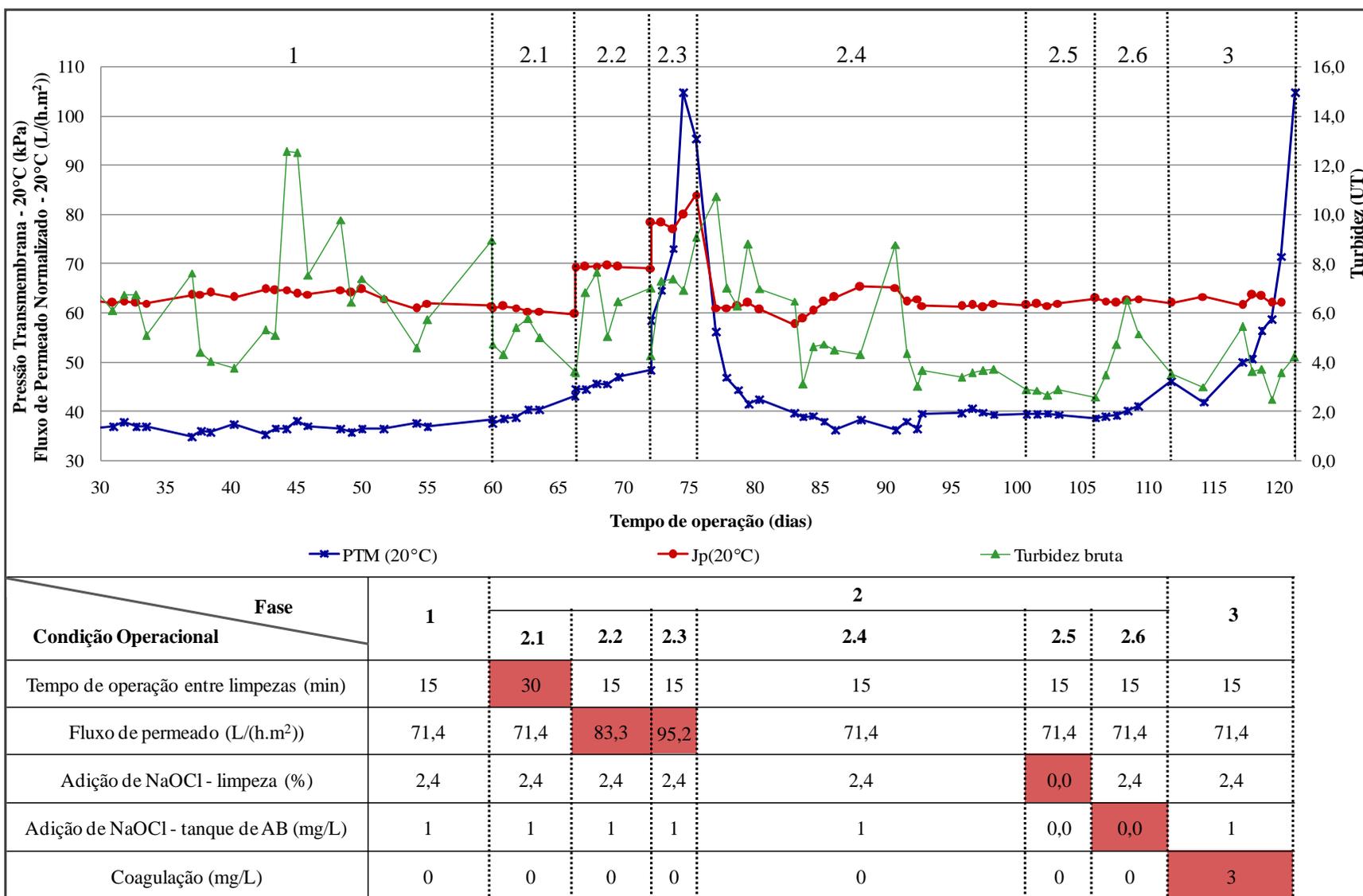


Figura 5.2 – Pressão transmembrana e fluxo de permeado normalizados a 20°C e turbidez da água bruta obtidos para diferentes condições operacionais – Fases 1, 2 e 3 (condição operacional modificada realçada)

função do elevado valor de PTM, que chegou a ultrapassar a PTM máxima de 100 kPa (1bar) recomendada pelo fabricante.

Wang *et al* (2008) também avaliaram o efeito do fluxo sobre a PTM, foram testados fluxos de 0,7; 1,0; 1,5 e 2 m/d, utilizando como matriz água sintética, fluxo tangencial e a membrana fabricada em acetato de celulose. Quando os Autores trabalharam com fluxo de 0,7m/d, cerca de 25% do valor mais elevado, a PTM manteve valores próximos aos iniciais por mais de 50 dias de operação, enquanto que para valores de 2m/d a PTM atingiu o valor limite (80 kPa, ou 0,8bar) em aproximadamente 2 dias.

O fluxo adotado na Fase 1 deste trabalho, foi de cerca de 1,71m/d e a PTM manteve os valores de PTM próximos aos originais por 60 dias, na Fase 2.2 quando se adotou o fluxo de 2 m/d foi verificada uma suave tendência de aumento da PTM, passando de 37kPa (0,37bar) para 46kPa (0,46bar) (valores médios). Finalmente, para o fluxo de 2,28 m/d (Fase 2.3) a PTM atingiu valores próximos ao limite estabelecido pelo fabricante em apenas 2,5 dias. Apesar das diferenças entre os dois trabalhos (características das membranas, matriz, tipo de fluxo adotado, entre outros) nota-se que o comportamento da PTM em relação ao aumento do fluxo é similar.

As condições padronizadas pelo fabricante foram restabelecidas na Fase 2.4, e como pode ser observado na Figura 5.2, os valores padrões de PTM somente foram restabelecidos após o sexto dia de operação. Assim, é possível verificar que o tempo de resposta da instalação piloto foi relativamente elevado, porém observa-se que a incrustação acumulada na fase anterior não era irreversível e a PTM retornou as valores próximos a Fase 1.

A avaliação da influência da adição do agente químico hipoclorito de sódio durante a etapa de limpeza e na água bruta ocorreu nas Fases 2.5 e 2.6, respectivamente. As demais condições de operação não foram alteradas, mantendo-se o padrão adotado na Fase1. Na Fase 2.5, com duração de 5,3 dias, houve interrupção da aplicação de hipoclorito de sódio durante a limpeza da membrana, e, como pode ser observado na Figura 5.2, não foram verificadas alterações significativas no comportamento da PTM e no fluxo de permeado. Entretanto a suspensão da dosagem de hipoclorito de sódio (1,0 mg/L) que era realizada no tanque de água bruta (Fase 2.6) alterou o comportamento da PTM, que apresentou tendência ascendente.

A partir dos resultados observados na Fase 2.6, é possível inferir sobre a importância da pré-cloração com o objetivo de proteger a membrana de processos de formação de *fouling*, e conseqüentemente, variações indesejadas na PTM ou fluxo de permeado, de acordo com o modo de operação adotado, além da manutenção da qualidade do permeado produzido. Porém, é importante destacar os riscos envolvidos em relação à realização da pré-cloração. A principal preocupação está relacionada à possível formação de subprodutos clorados pela reação do cloro com matéria orgânica, principalmente os trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (AHA), além da possibilidade de lise de cianobactérias e liberação de cianotoxinas em mananciais com presença desses organismos.

A adição de coagulante à água bruta tem como principal objetivo promover a desestabilização das partículas suspensas e colóides da água, favorecendo formação de flocos (aglomerados maiores) para serem mais facilmente removidos nas etapas posteriores do tratamento. A coagulação foi estudada na Fase 3, por meio da adição do agente coagulante cloreto de polialumínio, em uma concentração de 3 mg/L. Como pode ser verificado na Figura 5.2, a PTM apresentou comportamento ascendente ao longo dos experimentos, alcançando o valor máximo estabelecido pelo fabricante em 9,4 dias de operação, quando o experimento foi interrompido.

Os resultados obtidos na Fase 3 não foram coerentes com o estudo de Xia *et al.* (2004), no qual foram utilizadas concentrações entre 3 e 6 mg/L do coagulante PAC. Os Autores verificaram aumento de aproximadamente 10% na produção de permeado e retardo no declínio do fluxo. Essa diferença provavelmente está relacionada à qualidade da água bruta e a natureza dos flocos formados, no caso dos experimentos do artigo citado a turbidez variou entre 3,5 e 500 UT, enquanto nos experimentos com o coagulante realizados neste trabalho variou entre 2,5 e 4,2UT, além da ausência de tempo de floculação.

A Figura 5.2 mostra que a turbidez da água bruta apresentou variações ao longo de todos os experimentos, porém, essas variações não parecem influenciar os valores de PTM e fluxo de permeado. A turbidez máxima registrada para a água bruta foi de 12,6UT, enquanto a mínima foi de 2,5UT e a média foi 5,6 UT, ou seja, apesar da variação os valores de turbidez ainda podem ser considerados baixos e não impactaram de forma notável a operação da membrana.

Como foi dito anteriormente, todos os dados de PTM e fluxo de permeado (J_p) foram normalizados para a temperatura de 20°C. A normalização dos dados teve como objetivo avaliar qual teria sido o valor desses parâmetros operacionais caso a temperatura de permeação fosse mantida em 20°C. Em todos os experimentos (todas as Fases operacionais avaliadas) o comportamento da PTM e do fluxo de permeado normalizado foram semelhantes à PTM e ao J_p obtidos para a temperatura da água medida durante os experimentos, demonstrando que as variações da temperatura da água observadas não tiveram influência nos resultados. A menor temperatura observada foi de 23,1°C e a maior foi de 28,9°C, os dados completos de PTM, PTM (20°C), J_p , $J_p(20^\circ\text{C})$ e temperatura encontram-se no Apêndice B.

Como explicado anteriormente, a instalação piloto foi operada com fluxo constante e PTM variável, adotando três valores de fluxo de permeado, 71,4; 83,3 e 95,2 L/(h.m²) e a PTM média obtida para esses fluxos foi de 34,2; 38,2 e 66,4 kPa (0,3; 0,4 e 0,7 bar), respectivamente. Ghiggi (2011) e Ribeiro *et al.* (2004) estudaram o comportamento de membranas de UF do mesmo material, o primeiro Autor utilizou uma membrana de PVDF fabricada pela Synder e o segundo uma membrana de PVDF de fabricação própria. Porém, ambos adotaram como modo de operação a PTM constante e o fluxo de permeado variável. Ghiggi (2011) realizou dois experimentos, com PTM de 490,3 kPa (4,9 bar) e obteve valores médios de J_p de 20 e 50 L/(h.m²), enquanto Ribeiro *et al.* (2004) adotaram PTM de 304 kPa (3 bar) e obteve fluxos de permeado superior, entre 287 e 321 L/(h.m²), porém este utilizou como matriz água deionizada contaminada com *E. coli*, enquanto aquele utilizou como matriz água do lago Guaíba-RS.

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados de Ghiggi (2011), que utilizaram matrizes e membranas semelhantes, é possível concluir que a membrana de UF avaliada apresentou resultados superiores, uma vez que o fluxo de permeado foi consideravelmente superior, mesmo operando com pressão transmembrana muito inferior.

5.1.2.2 – Recuperação

A membrana de UF testada apresentava fluxo frontal ao escoamento, assim, a vazão de permeado corresponde à vazão de alimentação. Porém, parte do volume gasto na alimentação é utilizado para a realização das retrolavagens. Dessa forma, a produção

efetiva da membrana corresponde à recuperação, e, portanto foi calculada utilizando a Equação 3.1, e assim será denominada.

As vazões de alimentação e permeado foram obtidas da seguinte forma: o volume total de água tratada (permeada) e o tempo total de operação eram quantificados e armazenados no painel de controle do supervisor, diariamente esses dados foram registrados, e o quociente entre eles corresponde à vazão de permeado. Para se obter a vazão de alimentação foi necessário calcular a vazão de água utilizada nas retrolavagens. Em cada limpeza eram gastos 30 litros de água, conhecendo-se o intervalo de tempo em que as limpezas ocorriam e o tempo de operação, foi possível definir a vazão de água utilizada nas limpezas. A vazão de alimentação corresponde à soma das vazões de permeado e da vazão de água gasta nas limpezas.

A recuperação foi calculada para cada dia de operação, sendo observadas pequenas variações ao longo de cada Fase, como já era esperado, uma vez que a instalação operava com fluxo de permeado constante e o volume de água gasto nas limpezas não era alterado. A Figura 5.3 apresenta a recuperação média e o desvio padrão para cada Fase dos experimentos. A totalidade dos resultados está disponível no Apêndice B.

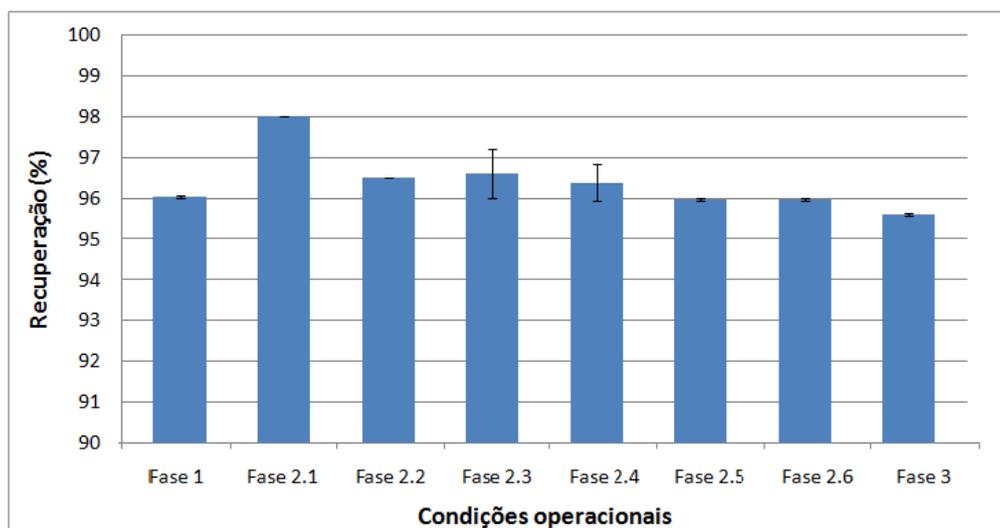


Figura 5.3 – Recuperação média e desvio padrão para cada Fase dos experimentos com a membrana de UF

A partir da análise da Figura 5.3, é possível verificar que os maiores valores de recuperação, 98%, foram obtidos quando a instalação piloto foi operada nas condições

definidas para a Fase 2.1, ou seja, o tempo entre cada limpeza foi de 30 minutos, em seguida foi verificada uma recuperação de 97%, para a Fase 2.3, quando o sistema foi operado com fluxo de 95,2 L/(h.m²). Não foram observadas alterações significativas na recuperação quando a adição de hipoclorito de sódio que era realizada durante a limpeza e no tanque de água bruta foi interrompida, Fase 2.5 e 2.6, respectivamente. A adição do coagulante provocou pequena redução na recuperação, a média dos resultados obtidos nesse caso foi de 95,6%, enquanto que para as condições estabelecidas pelo fornecedor a recuperação média foi em média 96%, Fase 1 e Fase 2.4.

Não foram encontrados na literatura outros estudos que avaliaram a recuperação para esse tipo membrana, assim os resultados aqui obtidos foram avaliados tendo como base informações do fabricante, que estabelece a recuperação como 97,6% para operação com fluxo de 59,5L/(h.m²), limpeza realizada a cada 30 min de operação, alimentação com água subterrânea e com turbidez de até 4,2UT. A recuperação obtida nos experimentos ficou entre 95,6 e 98%, com uma média de 96,2% de recuperação. Assim, os resultados atenderam as expectativas, uma vez que a água utilizada nos experimentos era proveniente de um lago e os valores de turbidez da água bruta variaram entre 2,2 e 12,6UT. Nas condições operacionais estudadas na Fase 2.1, por exemplo, a recuperação foi de 98%, nesse caso as limpezas ocorreram em intervalos de 30 min e o fluxo de permeado era de 71,4 L/(h.m²).

Os valores de recuperação encontrados neste trabalho também foram superiores aos obtidos por Nakatsuka *et al.* (1996). Os Autores trabalharam com 2 tipos de membrana de UF de fibra oca e fluxo tangencial, sendo uma de acetato de celulose e outra de polietersulfona, e tempo de operação entre as retrolavagens de 30 minutos e obtiveram valores de recuperação entre 82 e 95%. Os valores superiores obtidos neste trabalho (comparando a mesma condição de operação, intervalo de tempo de operação entre limpezas de 30 minutos) está relacionado, principalmente, ao tipo de fluxo adotado, o presente trabalho adotou fluxo frontal e as membranas utilizadas por Nakatsuka *et al.* (1996) utilizavam o fluxo tangencial.

Nakatsuka *et al.* (1996) também avaliaram a influência do tempo de operação entre as retrolavagens em relação à recuperação e ao fluxo de permeado. Assim como observado no presente trabalho, Nakatsuka *et al.* (1996) verificaram que os fluxos médios e a

recuperação variam de forma linear em relação aos intervalos de operação entre limpezas, ou seja, a recuperação aumenta quando são adotados intervalos mais extensos.

5.1.3 - Rejeição de BFA pela membrana de UF

Foram realizados três experimentos para a avaliação da remoção do contaminante bisfenol-A, utilizando como matriz a água do lago Paranoá enriquecida com BFA. Na Figura 5.4 são exibidas as concentrações de BFA na água bruta (AB) e permeado (P).

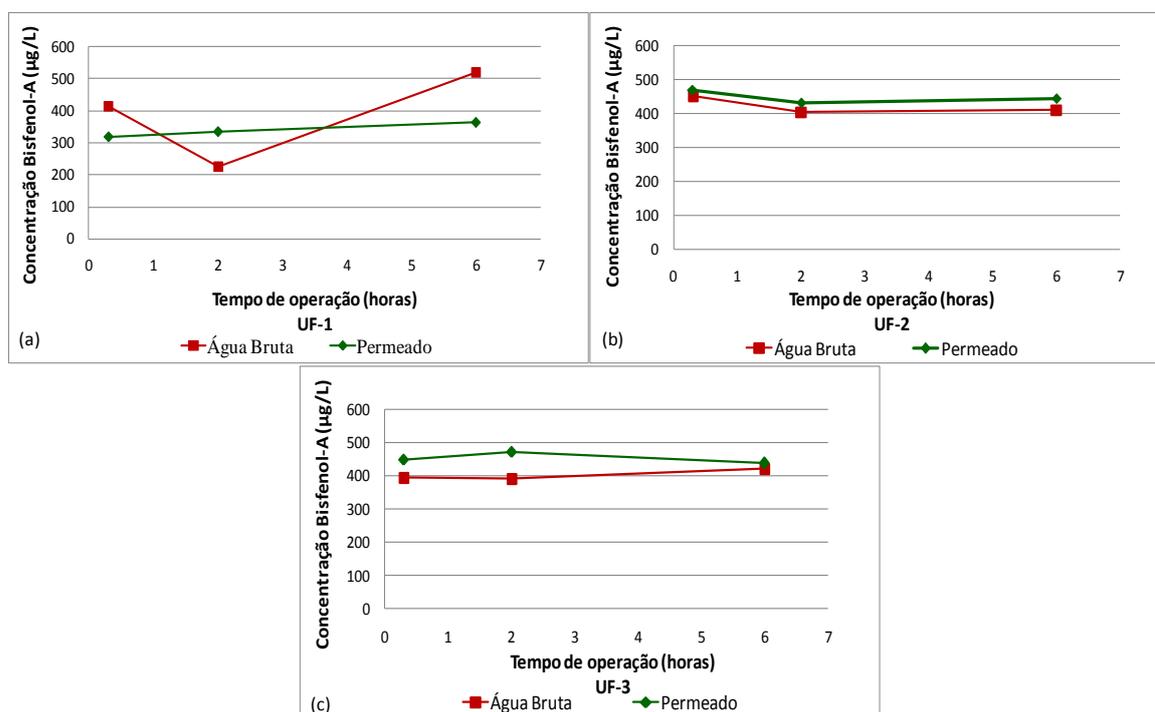


Figura 5.4 – Avaliação da rejeição de Bisfenol-A pela a membrana de UF

Analisando a Figura 5.4 é possível perceber, como era esperado, que não houve remoção do BFA pela membrana de ultrafiltração, modelo GS-5101-S4. Em um primeiro momento os resultados podem parecer incoerentes, já que na maioria das análises a concentração de BFA foi maior no permeado do que na água bruta, o mesmo ocorreu para o concentrado, que, de um modo geral, apresentou concentrações menores do que o permeado, os dados estão disponíveis no Apêndice B. Porém, é importante observar que a água bruta utilizada nos experimentos foi captada diretamente do lago Paranoá, ou seja, não havia passado por nenhum tipo de pré-tratamento e apresentava matéria em suspensão. Durante os experimentos foram coletadas amostras de permeado e água bruta, que ficaram armazenadas na geladeira até o dia da análise de BFA.

Dessa forma, a hipótese para os resultados encontrados é que uma parcela do BFA das amostras foi adsorvida pelo material suspenso nas amostras de água bruta e concentrado durante o tempo de armazenagem, enquanto no caso das amostras de permeado a adsorção não ocorria devido ao material suspenso ter sido removido pela membrana de UF no momento dos experimentos. O material presente na água bruta era, entretanto, removido da amostra, antes da injeção da alíquota no HPLC, pois as amostras de água bruta eram filtradas manualmente em membrana de PVDF 0,22 µm de poro (Millex, GV 13mm, Millipore Ind. e Com. Ltda). Com a remoção do material em suspensão era também removido o BFA adsorvido nessa fração.

A adsorção de BFA na matéria orgânica e sedimento é mencionada por Sharma *et al.* (2009). Segundo os Autores o equilíbrio do BFA no ambiente aquático é realizado pela sua adsorção no sedimento e na matéria orgânica, por meio de interações hidrofóbicas.

5.1.4 - Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos pela membrana de ultrafiltração

Considerando as condições operacionais avaliadas nas Fases 1, 2 e 3, a membrana de UF apresentou rejeição de turbidez variando de 77,3 a 99%, como mostrado na Figura 5.5, com valor médio de 92,2%. Resultado próximo ao relatado por Oliveira (2010) e Mierzwa *et al.* (2008b), que encontraram remoções de 92,7 e 94,96%, respectivamente. Os dois Autores também trabalharam com sistemas em operação contínua por vários dias de forma ininterrupta, porém, com diferentes tipos membranas de UF.

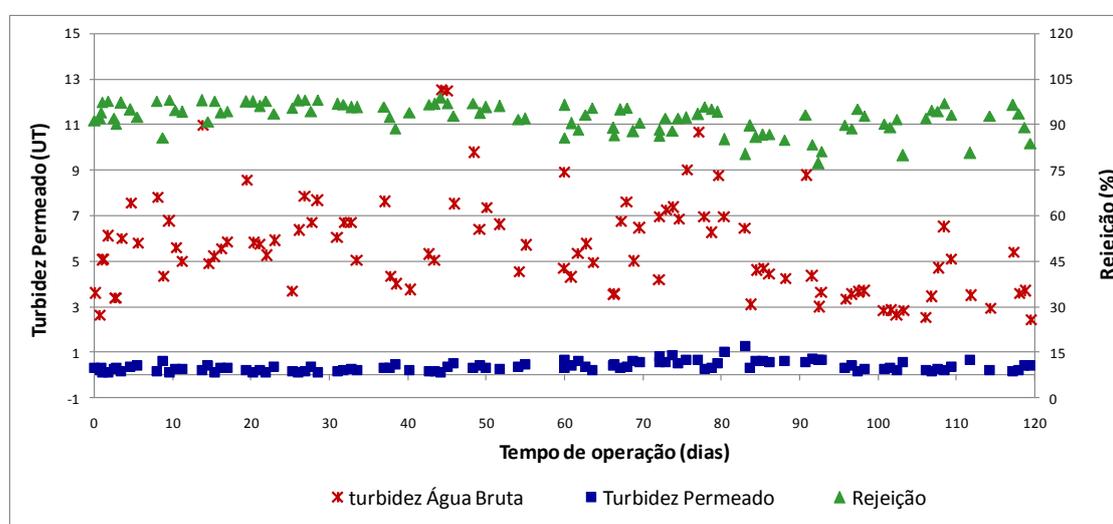
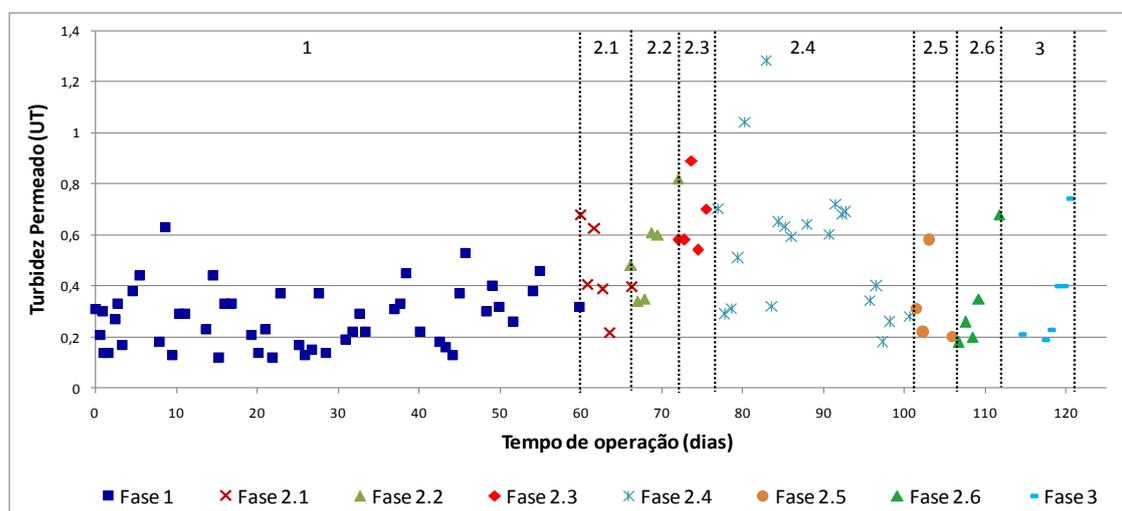


Figura 5.5 – Turbidez da água bruta e permeado e rejeição da membrana de UF

Com o intuito de facilitar a comparação entre as diferentes condições operacionais a Figura 5.6 mostra, em escala ampliada, os resultados de turbidez para as amostras de permeado e a Tabela 5.2, o percentual de amostras de permeado com valor de turbidez abaixo de 0,5 UT.



Legenda:

Fase 1 – Condição padrão

Fase 2.1- Tempo de operação entre limpezas

Fase 2.2 – Fluxo de permeado

Fase 2.3 – Fluxo de permeado

Fase 2.4 – Condição padrão

Fase 2.5 – Exclusão de NaOCl - limpeza

Fase 2.6 – Exclusão de NaOCl - tanque de AB

Fase 3 – Coagulação

Figura 5.6 – Turbidez do permeado obtida para as seguintes condições operacionais: padrão; variação do tempo de operação entre limpezas; fluxo de permeado; condições de limpeza e pré-oxidação e coagulação

Tabela 5.2 – Número de amostragens e percentual com turbidez menor que 0,5UT por condição operacional

Condição operacional	Número de amostragens	Número de amostras com Turbidez <0,5 UT	Percentual de análises de permeado com turbidez < 0,5 UT
Condição Padrão	50	48	96%
Tempo de operação entre limpezas, aumenta de 15 para 30 min	6	4	67%
Fluxo de permeado, elevado para 83,3 L/(h.m ²)	6	3	50%
Fluxo de permeado, elevado para 95,2 L/(h.m ²)	5	1	20%
Condição Padrão	20	8	40%
Exclusão de NaOCl - limpeza	4	3	75%
Exclusão de NaOCl – tanque de AB	7	6	86%
Introdução da coagulação	6	5	83%

Observando a Tabela 5.2 pode-se perceber que apenas na condição operacional definida pelo fabricante 95%, ou mais, das amostras de permeado apresentaram turbidez menor que 0,5UT, atendendo a Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011 (BRASIL, 2011). Nessa condição o valor médio de turbidez do permeado foi de 0,27UT.

Com o aumento do intervalo entre limpezas e do fluxo de permeado observou-se piora no percentual de atendimento à Portaria, sendo que o aumento do fluxo de permeado influenciou de forma mais contundente esse percentual. Quando as condições padrão foram restauradas (Fase 2.4), como já discutido anteriormente, a membrana demandou um tempo significativo para restabelecer resultados semelhantes aos observados na condição inicial, comprometendo a qualidade do permeado, que apresentou apenas 40% dos resultados abaixo de 0,5UT. Como pode ser observado na Figura 5.6, todos os resultados de turbidez do permeado, nos últimos dias da Fase 2.4, atenderam a legislação.

Nas três últimas condições avaliadas apenas um resultado apresentou turbidez maior do que 0,5UT, porém, o baixo número de análises contribuiu para o menor percentual de atendimento.

Para avaliar o desempenho da unidade piloto, em termos de rejeição de outros parâmetros físico-químicos, de origem natural, os resultados das análises foram resumidos na Tabela 5.3. Como as variações nas condições operacionais testadas não influenciaram esses parâmetros de forma notável, não será feita uma discussão para cada condição estudada. Para o cálculo da remoção foram utilizados os dados puros, ou seja, a rejeição foi calculada para cada dia de coleta, e a partir de todos os resultados de rejeição foram calculados os valores médios, que estão apresentados na Tabela 5.3.

Como já era esperado, as rejeições de coliformes totais, *Escherichia coli* e clorofila-a foram elevadas e a rejeição para a maioria dos íons foi baixa, ou até mesmo inexistente (Tabela 5.3), confirmando os resultados relatados na literatura (Campinas e Rosa, 2010; Mierzwa *et al.*, 2008b; Arnal *et al.*; 2007; Ghiggi *et al.*; 2011; Xia *et al.*; 2004; Nakatsuka *et al.*, 1996 e Rojas *et al.*, 2008). No tratamento de água, as membranas de UF são preconizadas para a separação de material particulado, coloidal e microorganismos.

Tabela 5.3 – Resumo dos resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para a membrana de UF

Parâmetros	Nº de dados	Água Bruta			Permeado			Remoção (%)
		Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média	
Coliformes Totais (NMP/100mL)	58	1553	>24196	-	<1	71	-	≈100
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	58	13	15531	1015	<1	<1	-	100
Clorofila(µg/L)	94	0,4	7,1	3,9	0,0	0,3	0,1	97,3
Carbono orgânico dissolvido (mg/L)	22	0,07	4,32	2,03	0,06	4,14	1,74	11,2
Condutividade (µS/cm)	34	93,6	194	110,1	95,9	155,2	112,1	-
Dureza Total (mg/L)	44	4,07	27,5	22,6	3,3	26,5	22,1	1,7
Fluoreto(mg/L)	44	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	-
Cloreto(mg/L)	44	0,9	20,6	7,4	0,9	12,8	7,6	-
Cálcio(mg/L)	44	1,4	8,3	7,5	1,1	8,2	7,3	2
Magnésio(mg/L)	44	0,1	1,6	1	0,1	1,6	0,9	2,5
Potássio(mg/L)	44	0,3	3,8	2,0	0,3	5,5	2,5	-
Sódio(mg/L)	44	1,1	23,2	7,8	0,8	13,2	7,4	1,5
Nitrato(mg/L)	42	0,3	1,7	0,5	0,3	1,5	0,5	3,7
Nitrito(mg/L)	42	<0,1	<0,1	-	<0,1	<0,1	-	-
Amônia(mg/L)	42	<0,2	0,5	-	<0,2	0,4	-	≈100
Nitrogênio Total(mg/L)	76	1,1	5,1	1,9	1	4,8	1,7	9,2
Fosfato (mg/L)	44	<0,1	1,2	-	<0,1	1,21	-	≈100
Sulfato(mg/L)	44	7,2	11,5	8,4	6,9	10,9	8,3	0,9

Em seu estudo, Oliveira (2010) obteve remoção de 20,29% para os cloretos e 0,81% para o sódio. Quanto à remoção de dureza total Mierzwa *et al.* (2008b) e Arnal *et al.* (2006) relataram valores baixos de remoção, 10,83% e 3%, respectivamente. Os resultados das análises de nitrato e nitrogênio total mostraram que houve baixa rejeição desses parâmetros pela membrana, assim como relatado por Xia *et al.* (2004). Enquanto, os parâmetros nitrito, amônia e fosfato não foram detectados na água em grande parte das amostragens de água bruta e permeada.

As análises de fluoreto da água indicaram que a membrana não foi capaz de removê-lo eficientemente, apresentando baixa, ou nenhuma, rejeição, porém, Oliveira (2010) constatou remoção de 36,49% de fluoretos, no entanto, a concentração de fluoreto na água de alimentação do sistema adotado por Oliveira (2010) era de 0,74mg/L, enquanto a concentração média dessa substância na água de alimentação do presente estudo era de

apenas 0,2mg/L. A rejeição de cálcio pela membrana foi de apenas 1,98%, coerente com Xia *et al.* (2004) que registraram remoção de apenas 4% para esse parâmetro. Como já era esperado, os resultados de condutividade seguiram a mesma tendência dos íons analisados, resultados coerentes com a literatura (Arnal *et al.*, 2006; Oliveira, 2010; Xia *et al.*, 2004 e Mierzwa *et al.*, 2008b). Esses resultados reforçam que as membranas de UF não são indicadas para remoção de substâncias dissolvidas.

Nas condições operacionais 1 e 2.1 a 2.5 a água bruta passou por um processo de pré-cloração, com dosagens de 1mg/L de hipoclorito de sódio, com o objetivo de prevenir a formação de *fouling* da membrana. Entretanto, a pré-cloração em águas com presença de matéria orgânica pode levar a ocorrência de reações do cloro com compostos orgânicos, como os ácidos húmicos e fúlvicos, acarretando na formação de trihalometanos (THM) e outros subprodutos, que são potencialmente carcinogênicos. Dessa forma foi realizado um monitoramento do THM, e os resultados estão apresentados na Figura 5.7, que apresenta também os dados de carbono orgânico dissolvido (COD) na água bruta.

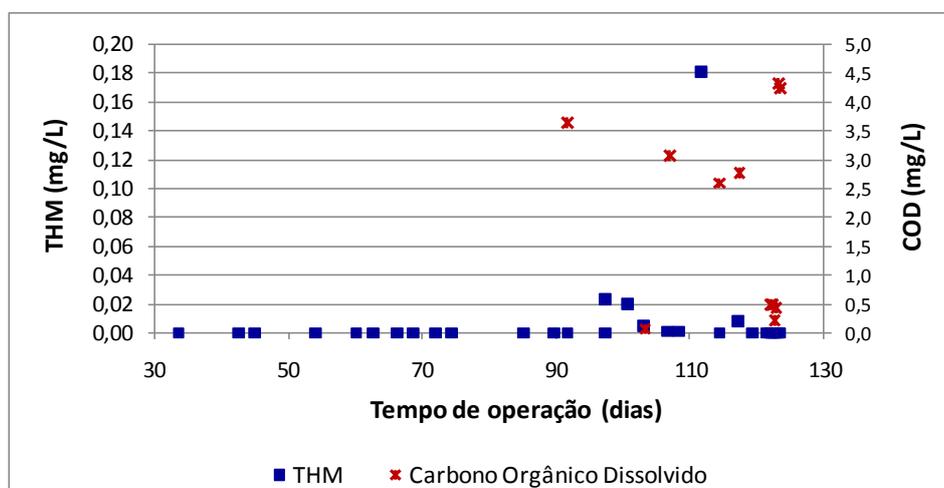


Figura 5.7 – Resultado das análises de THM nas amostras de permeado e de carbono orgânico dissolvido nas amostras de água bruta

A maioria das análises realizadas apresentaram valores de THM no permeado menores que 0,001mg/L (limite de quantificação do método). Além disso, na Figura 5.7, é possível observar que, mesmo com variações na quantidade de carbono orgânico dissolvido presente na água bruta não foi verificada variações significativas de trihalometanos. Foram detectados apenas 5 valores de trihalometanos maiores que 0,001mg/L, entretanto, somente um deles, provavelmente devido a problemas analíticos, foi superior ao estabelecido pela

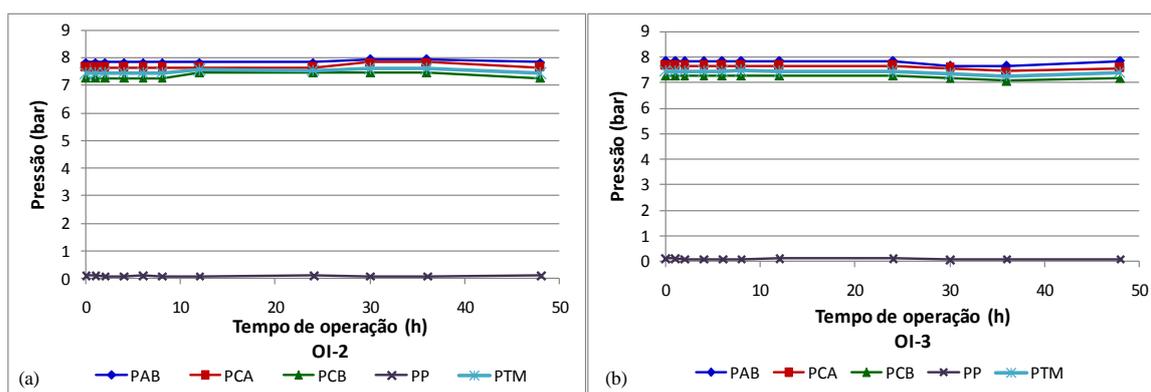
Portaria 2914/2011, que define como 0,1mg/L o valor máximo permitido, o maior valor observado foi de 0,18mg/L.

5.1.5 - Desempenho operacional da membrana de osmose inversa

Os parâmetros operacionais pressões e vazões da água bruta, do permeado e do concentrado foram monitorados em 2 dos 3 experimentos realizados com a membrana de OI (denominados OI-2 e OI-3). Cada experimento teve a duração de 48 horas e a unidade de osmose inversa era alimentada com água tratada pela instalação piloto de ultrafiltração. A partir dos dados obtidos a pressão transmembrana, recuperação do sistema e o fluxo de permeado foram calculados. Importante lembrar que nesses experimentos a instalação piloto de osmose inversa consistia de dois módulos de membrana com arranjo em série (Figura 4.9 do item 4.1.2)

5.1.5.1 – Fluxo de permeado e pressão transmembrana

A Figura 5.8 apresenta os valores de pressão da água bruta (PAB), pressão do concentrado da membrana A (PCA), pressão do concentrado da membrana B (PCB), pressão do permeado do sistema (PP) e PTM para os experimentos com membrana de OI.



Legenda:

PAB - Pressão da água bruta

PCA - Pressão do concentrado da membrana A

PCB - Pressão do concentrado da membrana B

PP - Pressão do permeado do sistema

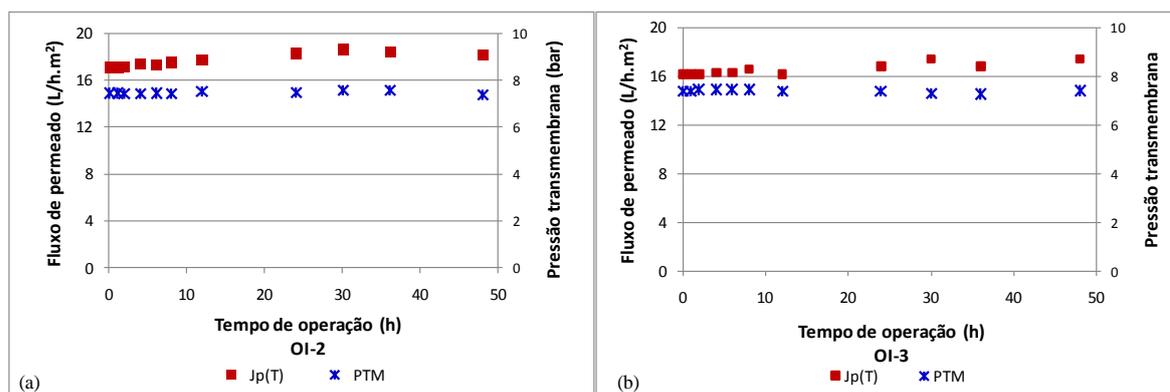
PTM – Pressão transmembrana

Figura 5.8 – Pressões de trabalho ao longo dos experimentos com a membrana de OI

Conforme pode ser observado na Figura 5.8, as pressões de trabalho apresentaram pouca variação durante as 48 horas de experimentos e, como já era esperado, os valores de

pressão da água bruta foram superiores aos observados na membrana A, e estes superiores aos da membrana B, demonstrando coerência nos resultados.

O comportamento do fluxo de permeado e da PTM, ao longo das 48 horas de experimento, está representado na Figura 5.9.



Legenda:

Jp(T) – Fluxo de permeado à temperatura de permeação

PTM – Pressão transmembrana

Figura 5.9 – Fluxo de permeado e PTM para os experimentos com a membrana de OI

Não foram observadas variações notáveis na PTM ao longo dos experimentos, enquanto o fluxo de permeado apresentou pequeno aumento nas primeiras horas para os dois experimentos, em seguida o fluxo de permeado apresentou comportamento mais estável. O fluxo de permeado médio para o primeiro experimento com a membrana de OI (Figura 5.9 a) foi de 17,75 L/(h.m²), enquanto para o segundo experimento, Figura 5.9(b), esse valor foi inferior, de 16,56 L/(h.m²). Essa redução ocorreu provavelmente porque houve obstrução da membrana, e consequentemente, redução na produção de permeado. Não foi realizado nenhum tipo de limpeza entre os dois experimentos.

O fornecedor da membrana (FILMTEC™, 2015a) recomenda que a limpeza química seja realizada quando o fluxo normalizado sofrer redução de 10%, sendo que o valor de redução observado foi de 6,2%, abaixo do estabelecido. Não foram encontrados na literatura outros trabalhos com a utilização da membrana TW30 no tratamento de água superficial, porém, Mondal e Wickramasinghe (2008) obtiveram valores de fluxo entre 7,5 e 15L/(h.m²), trabalhando com a membrana BW30, pressões entre 1,4 e 7 bar e água altamente contaminada proveniente da fabricação de óleo e gás. Também com a membrana BW30 e água deionizada contaminada apenas com BFA, Yüksel *et al.* (2013) obtiveram

fluxo de 26L/(h.m²), operando com pressão de 10 bar.

De acordo com o manual técnico da Filmtec/Dow (FILMTEC™, 2015a), as membranas BW30 e TW30 (usada neste trabalho) apresentam similaridade em relação ao material (poliamida) e as pressões máximas de trabalho (41bar), porém, a membrana BW30 é mais aberta, apresentando o fluxo de permeado de 51,3L/(h.m²) com pressão de 15,5bar e temperatura de 25°C, enquanto nas mesmas condições o fluxo da membrana TW30 é de 42,7 L/(h.m²). Dessa forma os valores obtidos nesse trabalho com a membrana TW30 foram coerentes, uma vez que a pressão de trabalho foi de 8 bar.

3.1.5.2 – Recuperação

A Figura 5.10 apresenta o comportamento da recuperação obtida ao longo de dois experimentos realizados com a membrana de OI.

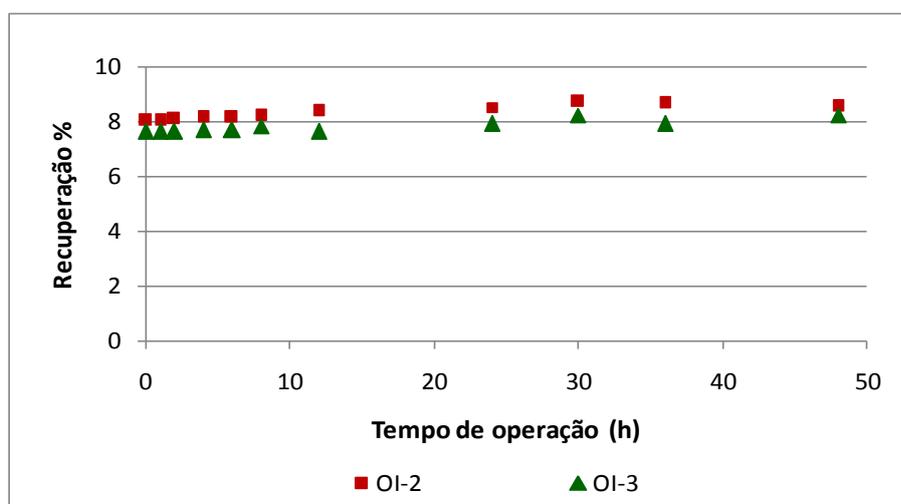


Figura 5.10– Recuperação ao longo dos experimentos com a membrana de OI

Como era esperado, o comportamento da recuperação foi similar ao fluxo de permeado, em que os valores no primeiro experimento foram um pouco superiores ao segundo. A recuperação média, considerando todos os valores dos dois experimentos foi de 8,1%, próximo ao valor de 9,7 % obtido por Mondal e Wickramasinghe (2008), operando com pressão de 5,5 bar e usando a membrana BW30, que é mais aberta que a TW30, usada neste trabalho.

5.1.6 - Rejeição de BFA pela membrana de OI

Foram realizados 3 experimentos com a membrana TW30-2521 para avaliação da remoção do contaminante bisfenol-A, que foi adicionado à água do efluente da UF. Na Figura 5.11 são exibidas as concentrações de BFA na água bruta (AB), concentrado do módulo A (CA), concentrado do módulo B (CB), permeado do módulo A (PA), permeado do módulo B (PB), assim como a rejeição do módulo A (R-A) e a rejeição do módulo B (R-B).

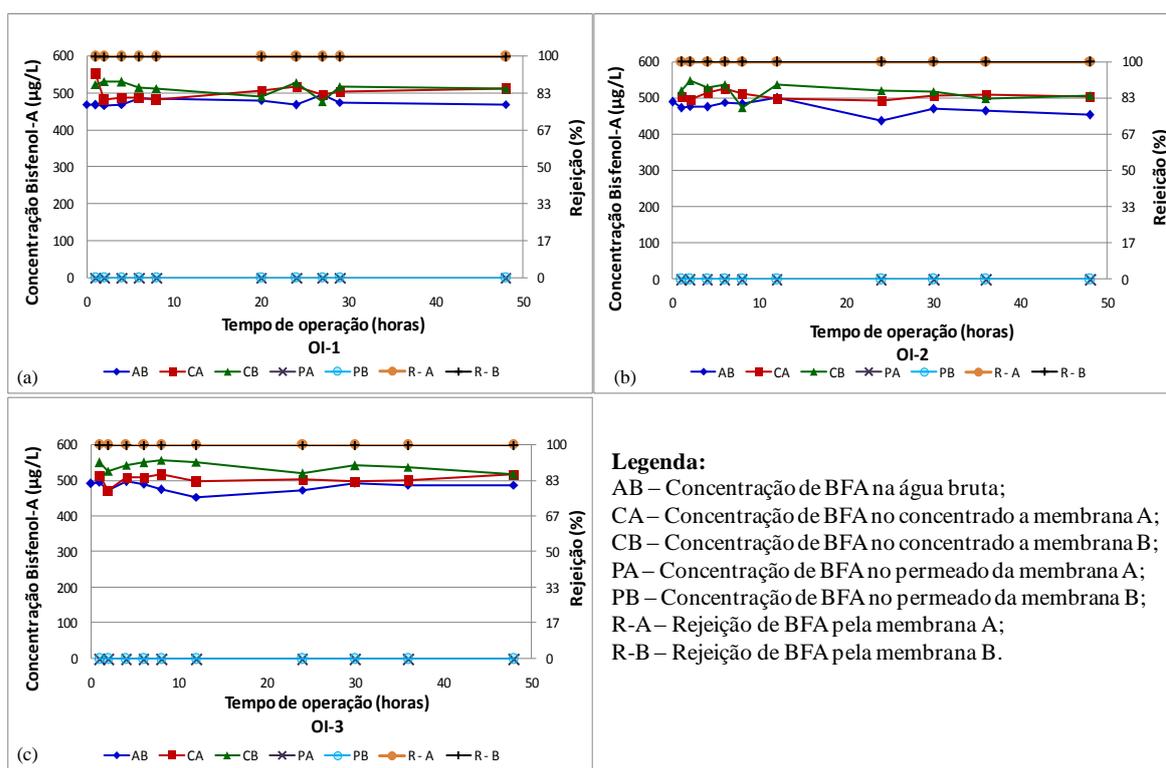


Figura 5.11 – Rejeição de bisfenol-A pela membrana de OI

Pela análise da Figura 5.11, é possível verificar que os dois módulos da membrana apresentaram rejeição de praticamente 100% de BFA. Em função da concentração de bisfenol-A utilizada na água de estudo (500 µg/L) e dos baixos valores de limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) do método, optou-se por não adotar os valores de LQ e LD nos resultados das amostras de BFA analisadas.

Em condições semelhantes, também utilizando membranas de poliamida de OI e de matrizes de ambiente lântico, água bruta do lago Ontário seguida de um processo de filtração (5µm), Comerton *et al.* (2008) obtiveram 97,9% de rejeição de BFA. Yüksel *et al.* (2013) também obtiveram valores elevados de eficiência, 98% de rejeição de BFA,

utilizando membranas de OI de poliamida, apontando a coerência dos resultados obtidos nesse trabalho. Além disso, é esperado que o mecanismo de exclusão por tamanho seja efetivo neste caso em função das características da molécula de BFA e da membrana.

Os módulos das membranas operavam em série, assim o concentrado do módulo A alimentava o módulo B. Como pode ser observado na Figura 5.11, na maior parte dos dados, a concentração de BFA no concentrado do módulo B (CB) se manteve acima da concentração do concentrado do módulo A (CA), que por sua vez, se manteve acima da concentração de BFA na água bruta, demonstrando consistência operacional nos experimentos e no método analítico utilizado.

5.2 - RESULTADOS DO GRUPO II

Este item apresenta os resultados obtidos no Grupo II, em que foi avaliada a aplicação da membrana de nanofiltração NF270-2540 (FILMTEC™, 2015c) no tratamento do efluente dos filtros da ETA Brasília. A ETA Brasília é abastecida por dois mananciais, Ribeirão Torto e lago Santa Maria. Estes experimentos permitiram avaliar o desempenho dessa membrana em relação a vários parâmetros operacionais, à rejeição do contaminante bisfenol-A e a vários parâmetros físico-químicos e microbiológicos pela referida membrana.

5.2.1 - Caracterização do efluente dos filtros da ETA Brasília

As águas dos mananciais Ribeirão Torto e lago Santa Maria, tratadas pela ETA Brasília, foram utilizadas nos experimentos dos Grupos II e III. A proporção de cada manancial utilizado pela ETA Brasília é alterada em função de algumas variáveis como: qualidade da água bruta de cada fonte, oferta de água disponível, características operacionais da ETA, entre outras.

No primeiro dia de cada experimento, o efluente dos filtros da ETA Brasília foi utilizado para encher o reservatório de alimentação da instalação piloto de nanofiltração, e essa água era utilizada durante as 48 horas de experimento. Assim, para a caracterização da água bruta que alimentava a ETA Brasília foram utilizados os dados das análises operacionais da água bruta dos dias em que foram realizados os experimentos de nanofiltração (Grupo I

e II). Sendo avaliados os parâmetros: temperatura, pH, cor e turbidez da água bruta. Para complementar a caracterização, foi realizado um levantamento dos dados de qualidade da água bruta da ETA Brasília, no período de 28/01/2014 a 16/09/2015. A Tabela 5.4 apresenta um resumo dos principais parâmetros levantados, e os dados completos são apresentados no Apêndice C.

Tabela 5.4 – Caracterização da água bruta que alimentava a ETA Brasília

Parâmetros	Número de Dados	Mínimo	Máximo	Médio	Desvio padrão
Temperatura °C	52	21	25	22,4	0,7
Turbidez (UT)	209	1,7	6,7	2,8	0,7
pH	209	6	7,2	6,6	0,2
Cor aparente (uH)	208	1	20	8,6	2
Coliformes Totais (NMP/100mL)	18	547,5	> 2419,6	-	-
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	18	<1	290,9	-	-
Condutividade (µS/cm)	11	5,1	11,6	8,8	1,8
Cloreto (mg/L)	18	0,1	1,5	0,3	0,3
Fluoreto (mg/L)	12	<0,1	0,1	-	-
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	11	3,0	24,7	7,1	5,9
Sólidos em suspensão (mg/L)	6	1,2	5,2	3,5	1,6
Ferro total (mg/L)	15	0,1	0,5	0,2	0,1
Ferro dissolvido (mg/L)	1	<0,05	0,11	-	-
Fósforo total (mg/L)	11	<0,02	<0,02	-	-
Amônia (mg/L)	19	<0,21	<0,21	-	-
Nitrito (mg/L)	12	<0,1	<0,1	-	-
Nitrato (mg/L)	12	<0,10	0,12	-	-
Nitrogênio total (mg/L)	10	0,1	0,5	0,2	0,1
Sulfato (mg/L)	9	<0,1	0,2	-	-

Os dois mananciais que abastecem a ETA Brasília estão em área protegida, assim, os contaminantes característicos de poluição antrópica como fósforo, nitrato e nitrito não foram detectados, ou apareceram em concentrações muito baixas. Da mesma forma os baixos valores de coliformes totais e *Escherichia coli* estão associados à presença de contaminação natural.

Os baixos valores de turbidez merecem um destaque especial, porém, o lago Santa Maria apresenta a ocorrência de florescimento sazonal de algas, sendo que atualmente predominam os gêneros *Staurastrum* e *Cosmarium*. Entre os parâmetros analisados estão 15 compostos orgânicos, entre eles estão o conjunto conhecido como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e seus isômeros, nenhum desses compostos foi detectado, foram ainda analisados vários metais, que também não foram detectados na maioria das amostras.

Como explicado anteriormente, o efluente dos filtros da ETA Brasília foi utilizado como matriz para os experimentos de nanofiltração dos Grupos II e III. Para a caracterização dessa matriz, foi realizado um levantamento dos resultados das análises operacionais horárias da água filtrada pela ETA Brasília, para os parâmetros: turbidez, pH e cor, do primeiro dia de cada experimento, para os demais parâmetros foram realizadas coletas no mínimo 1 vez para cada experimento. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Caracterização do efluente dos filtros da ETA Brasília

Parâmetros	Número de Dados	Mínimo	Máximo	Médio	Desvio padrão/Observação
Turbidez (UT)	209	0,20	0,69	0,40	0,09
pH	209	5,5	7,4	6,8	0,19
Cor aparente (UH)	208	0	7	1	0,9
Coliformes Totais (NMP/100mL)	11	0	249	-	-
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	11	0	3	-	-
Clorofila (µg/L)	11	0	0,50	0,25	0,17
Condutividade (µS/cm)	11	8,7	10,4	9,8	0,5
Cloreto (mg/L)	11	1,0	1,3	1,1	0,1
Cálcio (mg/L)	11	1,0	1,5	1,2	0,13
Dureza total (mg/L)	10	3,0	4,2	3,4	0,4
Fluoreto (mg/L)	11	<0,1	0,10	-	-
Fósforo (mg/L)	11	<0,1	<0,1	-	Não detectado em nenhuma amostra
Magnésio (mg/L)	11	<0,25	<0,25	-	
Nitrato (mg/L)	10	<0,1	<0,1	-	
Nitrito (mg/L)	11	<0,1	<0,1	-	
Amônia (mg/L)	10	<0,206	<0,206	-	
Nitrogênio total (mg/L)	11	0,05	0,25	0,13	0,06
Potássio (mg/L)	11	<0,25	0,46	-	Detectado em apenas 1 amostra
Sódio (mg/L)	11	0,41	0,61	0,47	0,06
Fosfato (mg/L)	11	0,15	0,32	0,26	0,05

A ETA Brasília apresenta bom desempenho dos processos de separação sólido-líquido em relação a remoção de material particulado e microorganismos, atendendo a Portaria 2914/2011 do MS (BRASIL, 2011), que estabelece como valor máximo permitido a turbidez de 0,5UT para 95% das amostras de água pós-filtração. O teor de sais no efluente dos filtros da ETA Brasília é baixo e semelhante aos valores obtidos na água bruta, o que já era esperado, uma vez que a remoção de íons pelo tratamento convencional é baixa. Como comentado anteriormente, os mananciais que abastecem a ETA Brasília estão em ambiente protegido e os valores de vários contaminantes característicos de ambientes com contaminação antrópica não foram detectados.

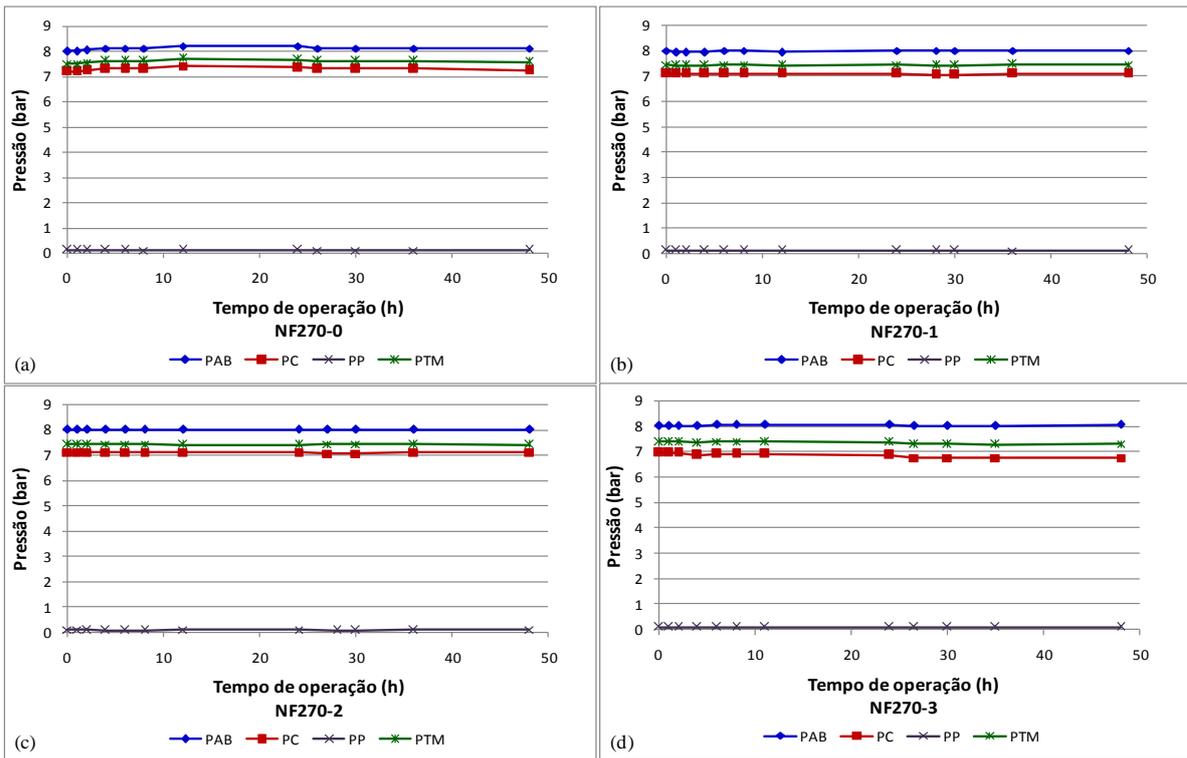
5.2.2 - Desempenho operacional da membrana de nanofiltração NF270

Foram realizados quatro experimentos com a membrana NF270, sendo o primeiro (NF270-0) sem a adição do contaminante bisfenol-A. Como já comentado anteriormente, a membrana foi cedida pela empresa Filmtec/DOW, e já havia sido utilizada em outros experimentos, fato que será levado em consideração na discussão dos resultados. Antes de iniciar qualquer conjunto dos experimentos foi realizada uma limpeza química da membrana e, logo em seguida, foi também realizado um ensaio de permeabilidade a fim de determinar a condição inicial da membrana. Ao final dos experimentos foi realizada outra limpeza química e um segundo ensaio de permeabilidade.

Os parâmetros operacionais monitorados durante os experimentos foram: pressão da água bruta, pressão de concentrado, pressão de permeado, vazão da água bruta, vazão de concentrado e a vazão de permeado. A pressão transmembrana, a recuperação e o fluxo de permeado foram obtidos a partir desses dados. A tabela com os resultados dos experimentos com a membrana de nanofiltração NF270 estão disponíveis no Apêndice C.

5.2.2.1 - Pressões de trabalho

Os resultados da pressão da água bruta (PAB), do concentrado (PC) e do permeado (PPA) são apresentados na Figura 5.12.



Legenda:

PAB – Pressão da água bruta

PC – Pressão do concentrado

PP – Pressão do permeado

PTM – Pressão transmembrana

Figura 5.12 – Pressões de trabalho ao longo dos experimentos para a membrana de nanofiltração NF270

Analisando a Figura 5.12 não se observa alterações notáveis nas pressões de trabalho ao longo de cada experimento. Porém, é possível verificar pequena redução nos valores da pressão de concentrado quando se compara os experimentos. No primeiro experimento a pressão média de concentrado foi de 7,3bar, enquanto no último a pressão média foi de 6,9bar. Essa redução ocorreu, provavelmente, em função do processo de incrustação.

Para verificar a ocorrência de incrustação na membrana NF270 foram realizados ensaios de permeabilidade hidráulica, antes e depois do conjunto de experimentos. A Figura 5.13(a) apresenta o ajuste de curvas obtidas para correlação entre a PTM e o fluxo de permeado normalizado a 25°C. Como explicado no item 3.3.5, os dados são obtidos utilizando água pura para realização desse procedimento, e o coeficiente angular da reta representa o valor de permeabilidade hidráulica para cada situação. Os valores de permeabilidade obtidos são mostrados na Figura 5.13(b).

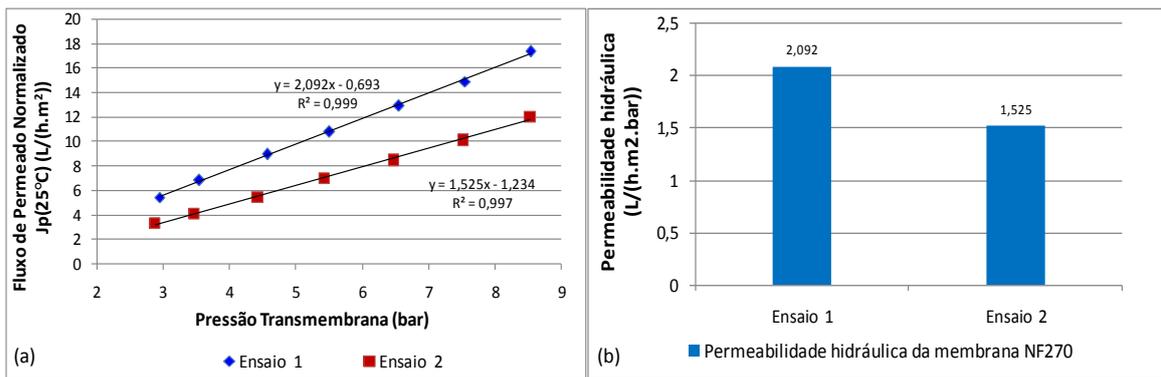


Figura 5.13 – (a) Relação entre a pressão transmembrana (PTM) e o fluxo de permeado normalizado a 25°C para a membrana de nanofiltração NF270, antes e depois do conjunto de experimentos; (b) Valores de permeabilidade hidráulica para a membrana NF270

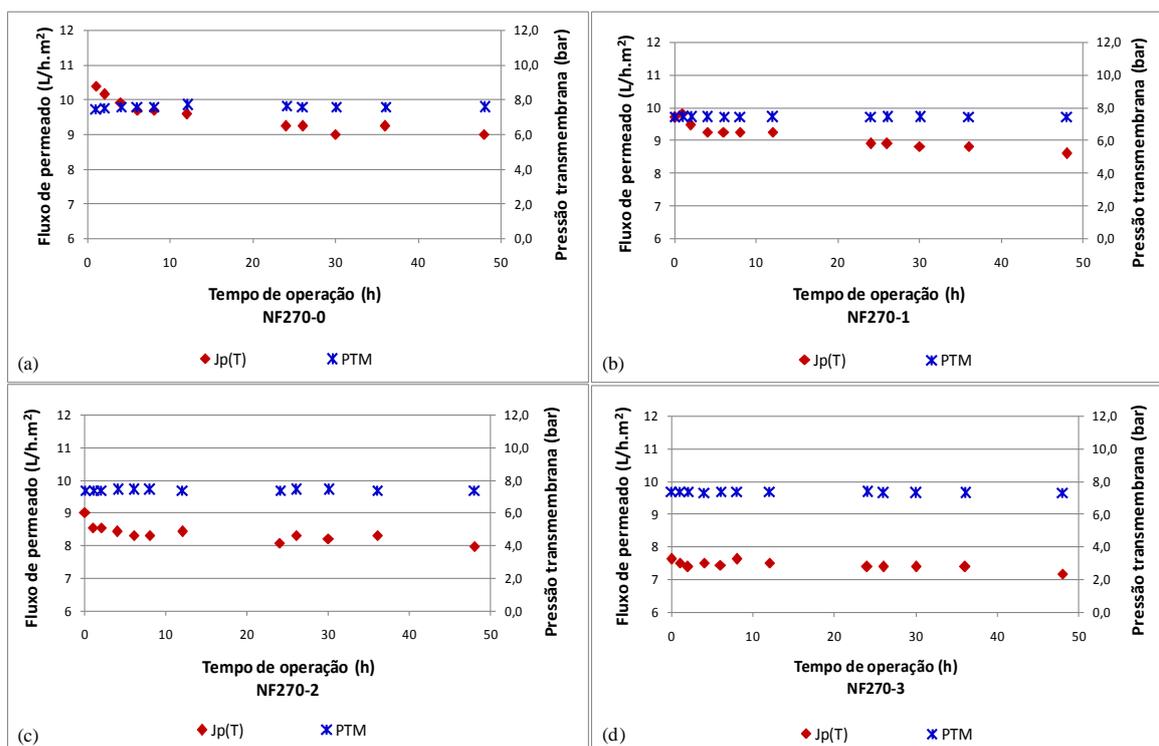
Como pode ser observado na Figura 5.13 (b) houve redução da permeabilidade hidráulica da membrana entre os ensaios de permeabilidade realizados antes e depois dos experimentos, evidenciando que a restauração e a manutenção das características iniciais da membrana não ocorreram em sua plenitude, mesmo após a limpeza química, demonstrando processo de incrustação (*fouling*) irreversível da membrana.

A informação da permeabilidade hidráulica da NF270 não está diretamente disponível nos manuais do fabricante, mas foi calculada a partir das informações de fluxo de permeado, pressão aplicada e área ativa da membrana, disponível no manual informativo do produto (FILMTEC™, 2015c). Nesse manual ainda consta a informação de que o fluxo de permeado pode variar entre -20% a +30% para operação com módulos individuais da membrana de nanofiltração NF270-2540 utilizado neste trabalho. Dessa forma o valor de permeabilidade hidráulica foi de 10,7L/(h.m².bar), que considerando a variação de fluxo fica na faixa de 8,55 e 13,89L/(h.m².bar).

Nos experimentos realizados a membrana NF270 apresentou permeabilidade muito inferior ao obtido a partir dos dados informados pelo fabricante, indicando que a membrana já apresentava elevado grau de incrustação irreversível devido ao uso anterior do módulo, o que justifica também a obtenção de valores inferiores aos relatados na literatura. Yüksel *et al.* (2013) obtiveram permeabilidade hidráulica de 14,89 L/(h.m².bar) e Nghiem e colaboradores (2007 e 2008) relataram valores para a NF270 de 13,5 L/(h.m².bar).

5.2.2.2 - Fluxo de permeado e recuperação

A Figura 5.14 apresenta a evolução do fluxo permeado ao longo de cada experimento, bem como a pressão transmembrana, para possibilitar uma análise da relação entre esses parâmetros.



Legenda:

Jp(T) – Fluxo de permeado à temperatura de permeação

PTM – Pressão transmembrana

Figura 5.14 – Fluxo de permeado e PTM para os experimentos com a membrana de nanofiltração NF270

Como pode ser observado na Figura 5.14 a PTM não apresentou variações notáveis ao longo dos experimentos, e o valor médio obtido para a pressão transmembrana foi de 7,4bar. No entanto, em todos os experimentos foi verificada redução acentuada do fluxo de permeado nas primeiras horas, seguida de uma tendência mais suave de queda. Vogel *et al.* (2010) observaram comportamento semelhante em estudos com a mesma membrana, tratando água com 20mg/L de ácido húmico. Os Autores verificaram declínio imediato e significativo do fluxo de permeado nas primeiras horas de experimento, em resposta à incrustação orgânica da membrana. Nghiem *et al.* (2008) trabalhando com condições similares (presença de matéria orgânica e a mesma membrana) também observaram que nas primeiras 8 horas de operação o fluxo diminuiu drasticamente, e após 18 horas de

operação o fluxo de permeado reduziu 69,14%. No presente estudo, foi verificada redução média de 10,6% entre a primeira hora e o instante final dos experimentos (48 horas de operação).

Outra observação importante em relação aos resultados é a redução do fluxo de permeado entre os experimentos. No primeiro experimento, Figura 5.14 (a), o fluxo de permeado ficou entre 10,38 e 9 L/(h.m²) e no último, Figura 5.14 (d), os valores obtidos foram entre 7,61 e 7,15 L/(h.m²), confirmando a ocorrência de incrustação na membrana.

O fluxo médio de permeado obtido para a membrana NF270, operada com pressão de 8 bar, foi de 8,7L/(h.m²), muito inferior ao informado pelo fabricante, que especifica no manual informativo dessa membrana (FILMTEC™, 2015c) fluxos entre 41 e 66,7L/(h.m²), para pressões de operação de 4,8bar. Esse resultado foi coerente com os dados de permeabilidade apresentados no item anterior, e como já discutido, o baixo desempenho está relacionado ao fato de que o módulo já havia sido utilizado anteriormente e já apresentava alguma incrustação. Como já era esperado, os valores de fluxo médio de permeado obtido também foram inferiores aos relatados por Yüksel *et al.* (2013), 121L/(h.m²), utilizando 10bar e por Mondal e Wickramasinghe (2008), valores entre 40 e 110 L/(h.m²), adotando pressões de 7 bar.

A Figura 5.15 apresenta o comportamento da recuperação ao longo dos 4 experimentos com a membrana NF270.

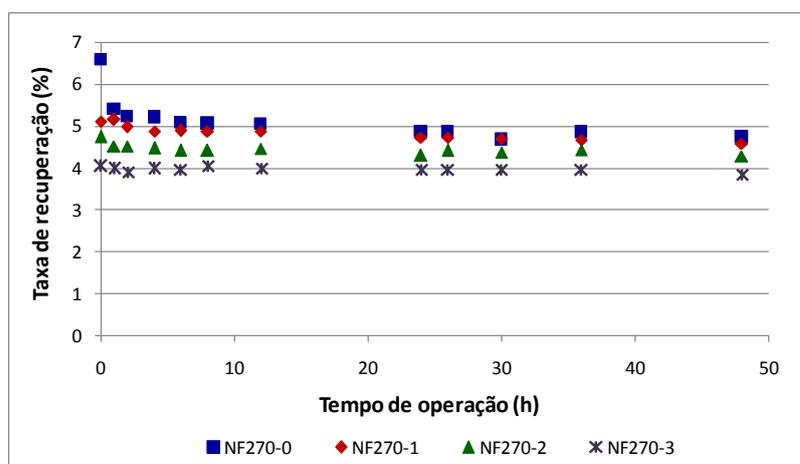


Figura 5.15 – Recuperação obtida ao longo dos experimentos com a membrana NF270

Como pode ser observado na Figura 5.15, a recuperação teve comportamento similar ao fluxo de permeado, apresentando queda mais acentuada nas primeiras horas dos experimentos, e redução na sequência. A recuperação média do primeiro experimento foi de 5,1% e do último de 4%, enquanto a recuperação média de todos os experimentos foi de 4,6%. Fato que já era esperado, uma vez que a recuperação é obtida pelo quociente entre a vazão de permeado e de alimentação da membrana, esta última mantida aproximadamente constante.

5.2.3 - Rejeição de BFA pela membrana de nanofiltração NF270

Como já comentado, em 3 dos 4 experimentos realizados com a membrana NF270 foi adicionado à água bruta o contaminante bisfenol-A. As concentrações de BFA na água bruta (AB), concentrado (C) e permeado (P), assim como a rejeição da membrana obtida nos 3 experimentos, são representadas na Figura 5.16.

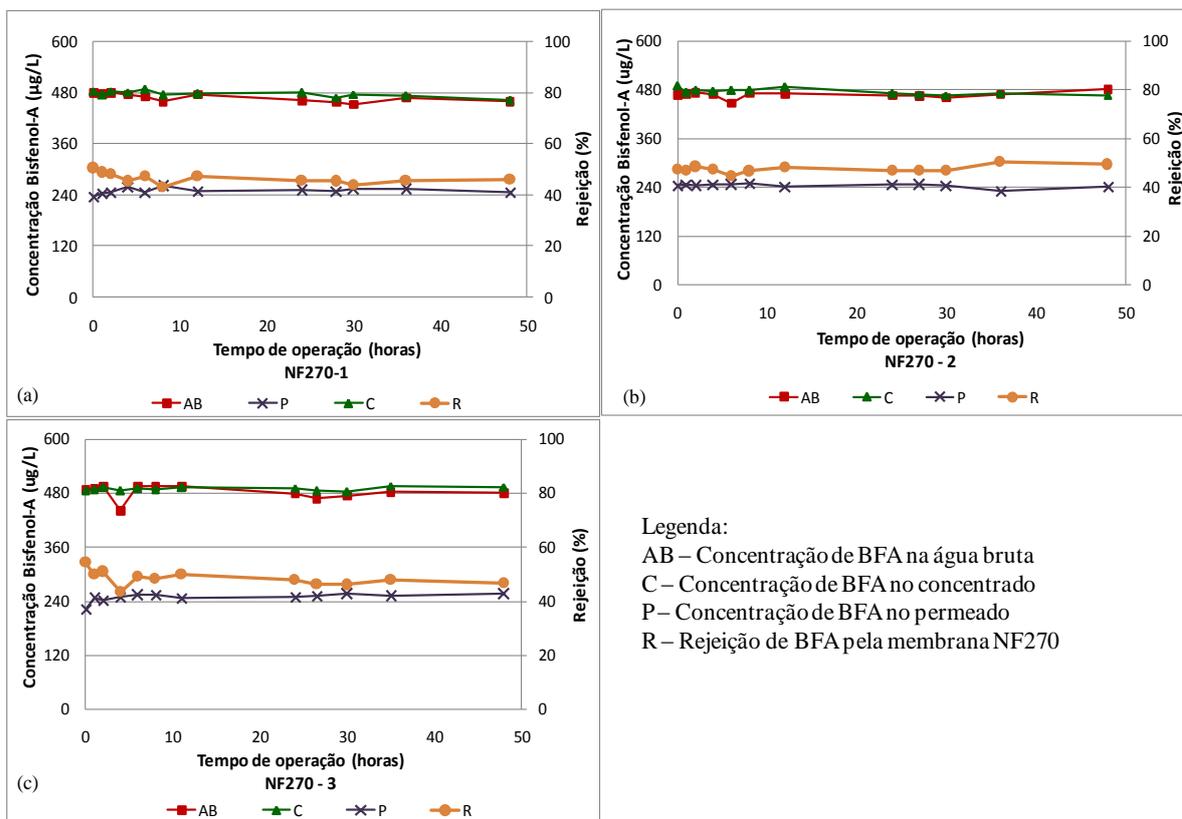


Figura 5.16 - Rejeição de bisfenol-A pela membrana de nanofiltração NF270

A concentração de BFA na água bruta, concentrado e permeado apresentou pouca variação

ao longo dos experimentos. É interessante observar que as concentrações de BFA no concentrado e na água bruta foram muito próximas, isso ocorreu em função do baixo desempenho da membrana em relação à produção de permeado. A rejeição não apresentou grandes variações entre os três experimentos, permanecendo entre 43,2 e 50,7% no primeiro experimento; entre 44,9 e 50,7% no segundo e entre 43,4 e 54,5% no terceiro experimento.

A faixa de valores de rejeição de BFA foi mais estreita do que a observada por Nghiem *et al.* (2008), entre 28 e 55%, e relativamente superior aos resultados de Comerton *et al.* (2008), que obtiveram apenas 4,6 a 35,4 % de rejeição de BFA. Nos três estudos foi utilizada a membrana NF270. Dessa forma, o fato da membrana já ter sido utilizada comprometeu o desempenho operacional, mas não impactou os resultados de rejeição de BFA.

Schleicher (2013), trabalhando com a mesma membrana, obteve valores de rejeição entre 60 e 70%, porém os experimentos foram realizados em escala de bancada e tiveram a duração de 8 horas. Segundo o Autor, seria necessária a condução de experimentos por maior período de tempo, uma vez que durante as 8 horas avaliadas a concentração de bisfenol-A no permeado não havia estabilizado, e a rejeição apresentava tendência decrescente.

5.2.4 - Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos pela membrana de nanofiltração NF270

Para avaliar o desempenho da unidade piloto de nanofiltração com a membrana NF270, em termos de rejeição de outros parâmetros físico-químicos e microbiológicos, de origem natural, nos experimentos NF270-2 e NF270-3 foram realizadas análises de vários parâmetros na água bruta e permeado. Além dos parâmetros apresentados na Tabela 5.6 foram também analisados o magnésio, potássio, nitrato, nitrito, amônia e fosfato, porém esses parâmetros apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método utilizado, tanto na água bruta como no permeado. Os resultados das análises e o resultado da rejeição para cada experimento/parâmetro estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Resultado das análises físico-químicas e microbiológicas realizadas para a membrana de nanofiltração NF270

Parâmetros	NF270-2			NF270-3		
	Água Bruta	Permeado	Rejeição (%)	Água Bruta	Permeado	Rejeição
Coliformes Totais (NMP/100mL)	6,3	ND	≈100	ND	ND	-
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	ND	ND	-	ND	ND	-
Clorofila(µg/L)	ND	ND	-	0,3	ND	≈100
Condutividade (µS/cm)	10	3	70	10	3	70
Dureza Total (mg/L)	-	-	-	3,5	<1,6	-
Fluoreto(mg/L)	0,1	<0,1	-	0,1	<0,1	-
Cloreto(mg/L)	1,1	0,4	63,6	1,0	0,3	70,0
Cálcio(mg/L)	1,4	0,3	78,6	1,3	0,2	84,6
Sódio(mg/L)	0,4	0,3	25	0,4	0,3	25
Nitrogênio Total(mg/L)	0,2	0,1	50	0,1	0,1	0
Sulfato(mg/L)	0,16	<0,1	-	0,15	<0,1	-

A membrana NF270 apresentou bons resultados em relação a remoção dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos avaliados, exceto em relação ao sódio. A concentração desse parâmetro no permeado foi em média 25% inferior à sua concentração na água bruta, esse resultado também foi inferior ao obtido na literatura. Shen *et al.* (2015) alcançaram valores de rejeição de sódio em torno de 83%, porém a concentração de sódio na água bruta adotada pelos Autores era de 89,2 mg/L, enquanto que a concentração dessa substância na água de alimentação utilizada neste trabalho era de apenas 0,4mg/L.

Os íons fluoreto e sulfato não foram detectados no permeado, apesar de terem sido detectados na água bruta, demonstrado o que a membrana NF270 apresentou elevados valores de rejeição para essas substâncias. Esses resultados são compatíveis com os relatados na literatura para a NF270 (Mänttari *et al.*, 2004 e Shen *et al.* 2015). Por outro lado, Shen *et al.* (2015) relataram valores de rejeição de cálcio próximos a 99%, superiores aos obtidos neste trabalho que foi, em média, de 82%.

Apesar das análises individuais dos compostos nitrogenados nitrato, nitrito e amônia não terem sido identificados individualmente, foram detectados teores de nitrogênio total, que estão relacionados à presença de nitrogênio orgânico e à soma desses compostos, que

podem estar presentes em pequenas quantidades, não detectáveis individualmente pelo método analítico.

5.3 - RESULTADOS DO GRUPO III

Este item apresenta os resultados obtidos no Grupo III. Assim como no Grupo II, foi avaliado o tratamento do efluente dos filtros da ETA Brasília pelo processo de nanofiltração, porém usando a membrana NF90-2540, também cedida pela da empresa Filmtec/DOW.

5.3.1 - Desempenho operacional da membrana de nanofiltração NF90

Foram realizados 5 experimentos com a membrana NF90, sendo o primeiro sem a adição do contaminante Bisfenol-A, e 4 experimentos com a adição deste contaminante. Diferentemente dos experimentos do Grupo II, após cada experimento de 48 horas era realizada uma limpeza química. Também antes de cada experimento foi realizado um ensaio de permeabilidade hidráulica (Figura 4.15, da metodologia).

A Tabela com os resultados dos experimentos realizados com a membrana de nanofiltração NF90 é apresentada no Apêndice D.

5.3.1.1 - Pressões de trabalho

A evolução das pressões da água bruta, do concentrado, do permeado e pressão transmembrana ao longo dos experimentos realizados no Grupo III são apresentadas na Figura 5.17. Como indicado na Tabela 4.4, no Grupo III foi incluído o monitoramento de sólidos totais dissolvidos e, dessa forma, neste item, a PTM foi calculada de acordo pela Equação 3.6, que considera além da pressão diferencial o gradiente de pressão osmótica.

Para avaliar o impacto do gradiente osmótico a PTM também foi calculada considerando apenas o diferencial de pressão (Equação 3.5). A PTM calculada de acordo com a Equação 3.6, apresentada na Figura 5.18, foi em média 0,04% inferior, quando comparada a PTM obtida pela equação 3.5. Isso ocorreu porque a matriz utilizada apresentava valores de sólidos totais dissolvidos (STD) muito baixos, assim o termo referente à contrapressão

osmótica não afetou o resultado final. No caso dos experimentos com a membrana NF270 e TW30, não foram realizadas análises de STD, assim, a PTM foi calculada usando apenas a Equação 3.5. Os resultados dos cálculos da PTM pelas duas equações estão disponíveis no Apêndice D.

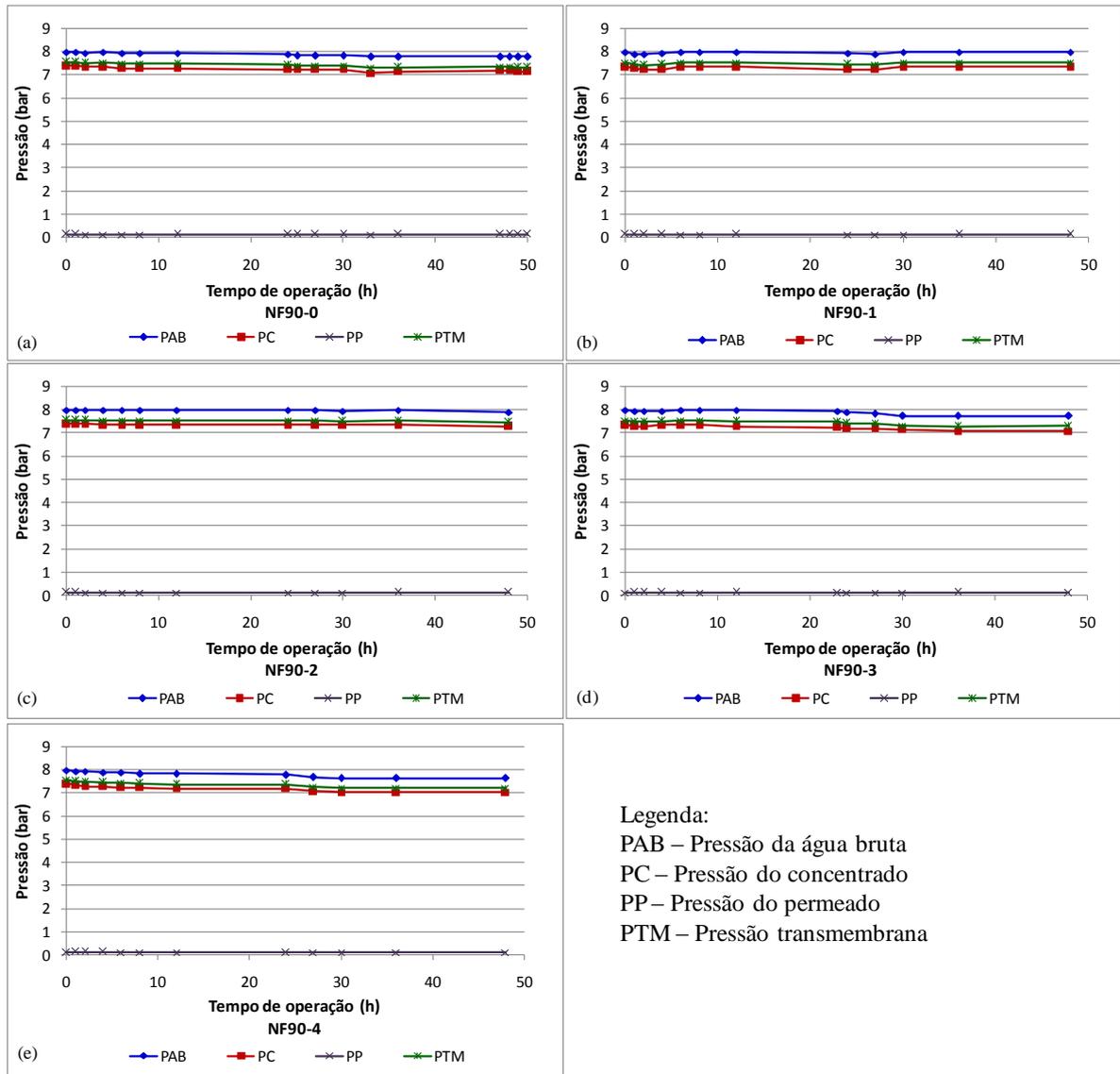


Figura 5.17 – Pressões de trabalho ao longo dos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90

Assim como nos experimentos de osmose inversa, não foram verificadas variações significativas nas pressões de água bruta, de concentrado, de permeado e pressão transmembrana durante cada experimento. Somente nos últimos horários dos experimentos NF90-3 e NF90-4 foi verificada redução nos valores de pressão da água bruta, concentrado e PTM, essa redução provavelmente está relacionada a um defeito na bomba de

alimentação, que posteriormente apresentou problema no seu rotor e teve que ser substituída.

Outro parâmetro relevante para os processos de separação por membrana é a pressão transmembrana normalizada, que é apresentada na Figura 5.18. Para a normalização dos dados a 25°C foi adotada a Equação 3.16, sendo utilizadas as Equações 3.13 e 3.14 para cálculo do fator de correção para a temperatura (FCT).

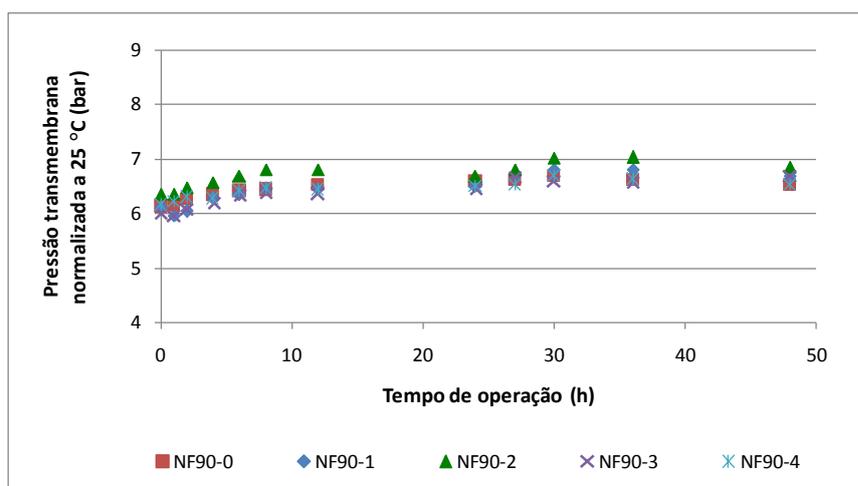


Figura 5.18 – Pressão transmembrana normalizada a 25°C para todos os experimentos com a membrana NF90

Como pode ser observado na Figura 5.18, não ocorreram variações significativas da PTM(25°C) entre os experimentos, com exceção do segundo experimento com bisfenol-A, NF90-2, que apresentou valores um pouco superior aos demais. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu em função do ajuste inicial da pressão na instalação piloto que era realizada manualmente, por meio da manipulação de uma válvula de esfera (Figura 4.10, da metodologia).

O comportamento da PTM(25°C) foi semelhante para todos os experimentos, apresentando tendência crescente nas primeiras horas de experimento até a estabilidade, que ocorreu após 24 horas de operação. Dessa forma, durante as 48 horas de experimentos ocorreu aumento médio de 0,5bar na pressão transmembrana, porém, não foram verificadas variações significativas entre os experimentos, levando ao entendimento de que a incrustação que ocorria durante o experimento era removida no processo de limpeza.

Para verificar a ocorrência de incrustação na membrana foram realizados ensaios de permeabilidade hidráulica da membrana NF90, antes e depois de cada experimentos, e antes dos ensaios de permeabilidade hidráulica era realizada limpeza química, conforme Figura 4.15, apresentada na metodologia.

A relação entre pressão transmembrana aplicada e o fluxo de permeado produzido pela membrana é mostrada na Figura 5.19. As equações da reta, coeficientes de determinação e a permeabilidade hidráulica (coeficiente angular) são apresentados na Tabela 5.7.

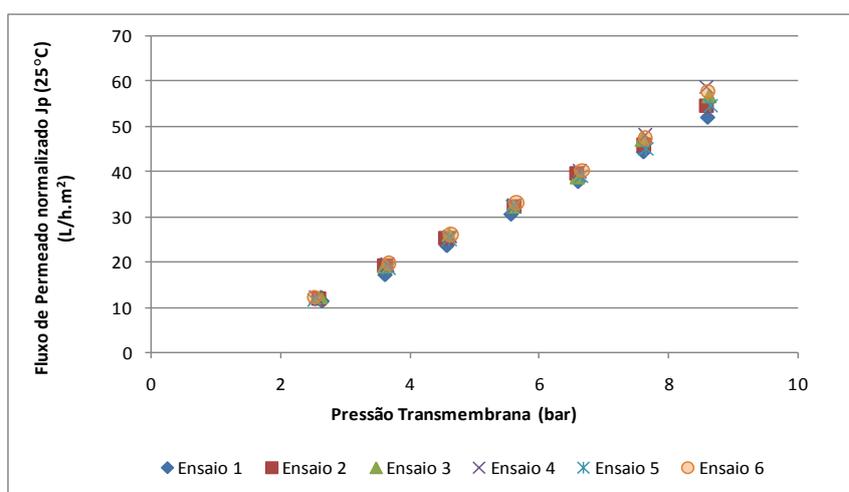


Figura 5.19 – Relação entre a pressão transmembrana (PTM) e o fluxo de permeado normalizado a 25°C para a membrana de nanofiltração NF90

Tabela 5.7 – Equação da reta, coeficiente de correlação linear e a permeabilidade hidráulica para os ensaios com a membrana NF90

Ensaio	Equação da reta	Coeficiente de determinação (R^2)	Permeabilidade hidráulica (L/h.m ² .bar)
Ensaio 1	$y = 6,81x - 7,248$	0,999	6,81
Ensaio 2	$y = 7,06x - 6,812$	0,998	7,06
Ensaio 3	$y = 7,22x - 7,339$	0,995	7,22
Ensaio 4	$y = 7,53x - 8,350$	0,991	7,53
Ensaio 5	$y = 6,85x - 6,118$	0,997	6,85
Ensaio 6	$y = 7,29x - 7,2$	0,993	7,29
	Média		7,13
	Desvio Padrão		0,28

Os valores de permeabilidade obtidos foram próximos para todos os ensaios. Assim, pode-se concluir que as limpezas foram eficientes e houve a restauração e manutenção das características originais da membrana, confirmando que a incrustação ocorrida não era de natureza irreversível. Fazendo um paralelo entre os resultados obtidos com a NF90 e os resultados apresentados anteriormente para a NF270, é possível verificar a importância da realização da limpeza química no momento adequado.

Os dados de permeabilidade hidráulica da membrana NF90 não foram disponibilizados diretamente pelo fabricante, mas, da mesma maneira que para a NF270, foram calculados a partir dos dados de fluxo, pressão e área da membrana fornecidos no manual informativo da membrana NF90 (FILMTEC™, 2015b). Dessa forma, a permeabilidade hidráulica da membrana NF90 especificada pelo fabricante pode variar entre 6,94 e 11,28L/(h.m².bar).

A permeabilidade hidráulica média da membrana NF90 foi de 7,13L/(h.m².bar), dentro da faixa informada pelo fabricante e foi superior aos valores relatados por Nghiem *et al.* (2008) e Nghiem e Hawkes (2007) - 6,4L/(h.m².bar) e Yüksel *et al.* (2013) - 6,05L/(h.m².bar) para a mesma membrana.

5.3.1.2 - Fluxo de permeado e recuperação

A Figura 5.20 apresenta o fluxo de permeado ($J_p(T)$) e a evolução da pressão transmembrana normalizada a 25°C ($PTM(25^\circ C)$) ao longo dos experimentos com a membrana NF90. Também é apresentado o fluxo normalizado a 25°C ($J_p(25^\circ C)$), e o fluxo específico normalizado ($M(25^\circ C)$), que tem como objetivo normalizar o fluxo não só com relação à temperatura, mas também em relação à pressão transmembrana.

O comportamento do fluxo de permeado, do fluxo de permeado normalizado a 25°C, $J_p(25^\circ C)$, e da pressão transmembrana foram relativamente semelhantes, apresentando tendência crescente nas primeiras horas de experimento até atingir um comportamento mais estável. O mesmo comportamento foi observado no fluxo específico normalizado, $M(25^\circ C)$, confirmando que os valores do $J_p(25^\circ C)$ e da $PTM(25^\circ C)$ variaram de forma proporcional, já que o fluxo específico normalizado corresponde ao quociente entre esses dois parâmetros.

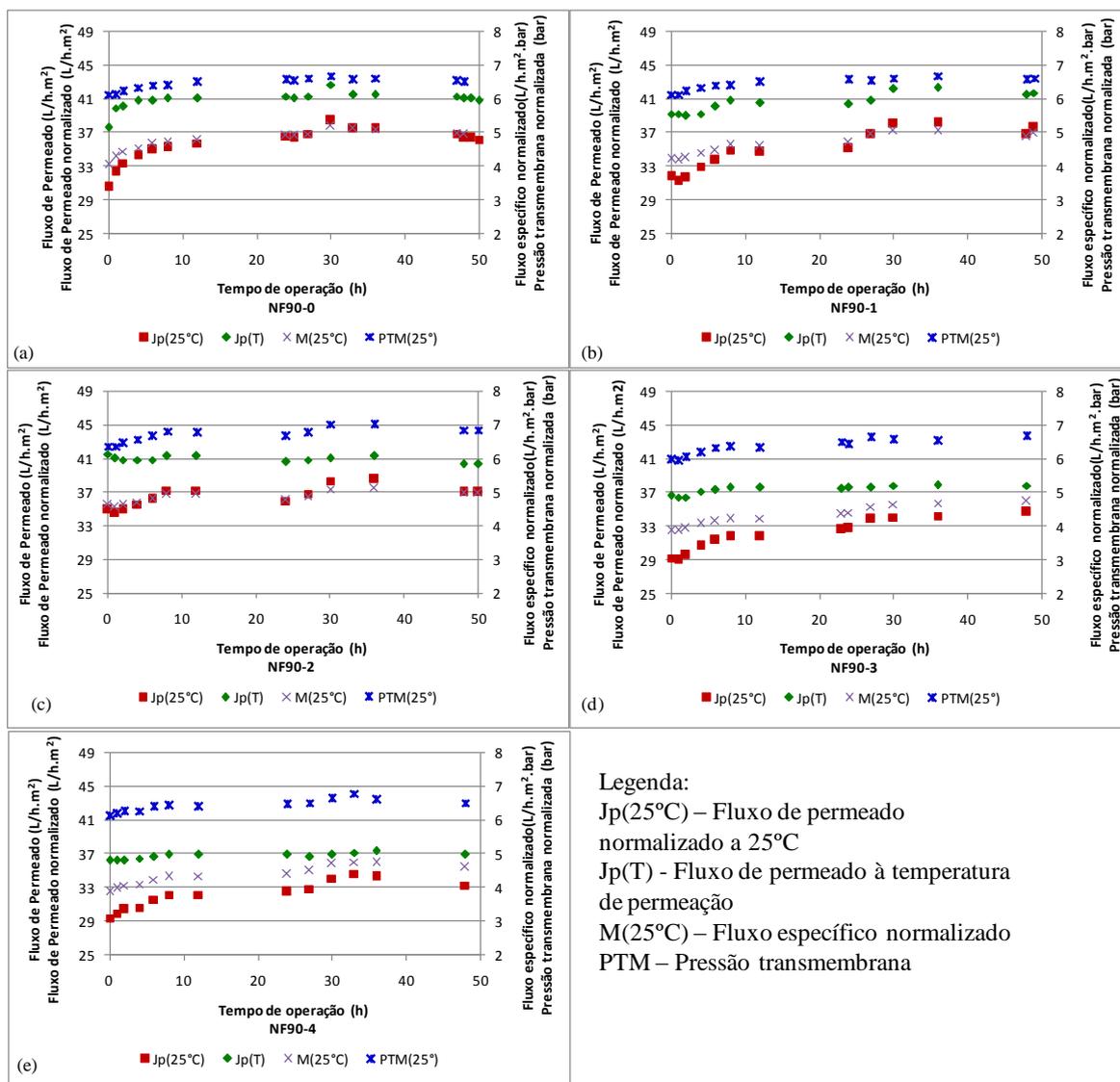


Figura 5.20 – Fluxos de permeado, fluxo de permeado normalizado a 25° C, fluxo específico normalizado e pressão transmembrana para os experimentos com a membrana NF90

O fluxo médio obtido para a membrana NF90 foi de $39,4\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$, coerente com a faixa de valores, de $33,4$ a $54,2\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$, informados pelo fornecedor (FILMTEC™, 2015b), e superior ao obtido por Mondal e Wickramasinghe (2008) – fluxo de 8 e $20\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$, operando com pressão de 7 bar. Yüksel *et al.* (2013), entretanto, obtiveram valores de fluxo de permeado de $61,0\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ para a membrana NF90, trabalharam com água pura e com pressões de 10 bar, o que justifica valores superiores ao do presente trabalho. Esses Autores relataram que o fluxo de permeado é fortemente influenciado pelo tamanho dos poros das membranas, juntamente com a pressão aplicada durante o processo.

Como pode se observado na Figura 5.20, a estabilização do fluxo de permeado ocorreu em aproximadamente $37\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ para os três primeiros experimentos (Figura 5.20 (a); (b) e (c)), enquanto nos dois últimos experimentos NF90-3 e NF90-4 (Figura 5.20 (d) e (e)) o comportamento mais estável foi observado com $33\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$. Como os ensaios de permeabilidade demonstraram que a incrustação ocorrida não era de natureza irreversível, a redução de fluxo pode ser atribuída ao problema no rotor da bomba de alimentação, que afetou tanto os valores pressão, discutido no item 5.3.1.1, quanto as vazões de trabalho.

A recuperação obtida nos experimentos corrobora essa hipótese, uma vez que esses dados são ponderados pela vazão de alimentação e a diferença dos resultados da recuperação entre os experimentos não foi tão acentuada como no caso do fluxo de permeado. A recuperação média para os experimentos NF90-0, NF90-1, NF90-2, NF90-3 e NF90-4 foram de 22,3%; 22,3%; 23%; 21,1% e 21%, respectivamente, e o comportamento da recuperação ao longo dos 5 experimentos com a membrana NF90 é apresentado na Figura 5.21.

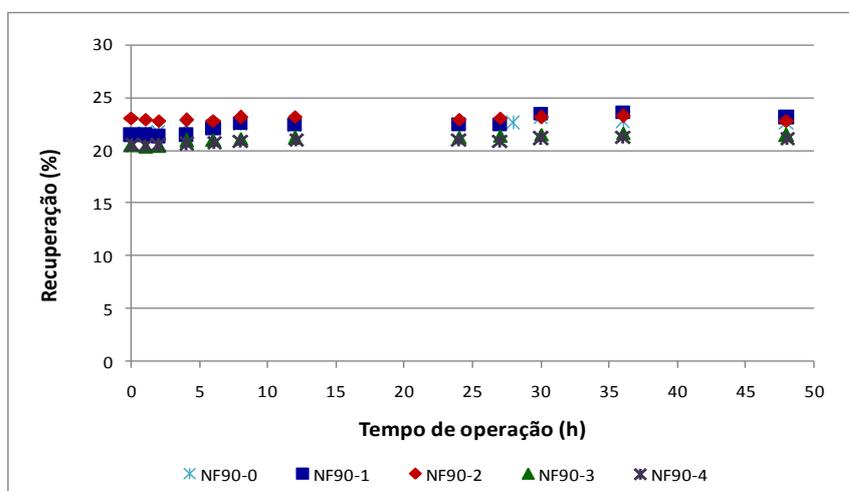
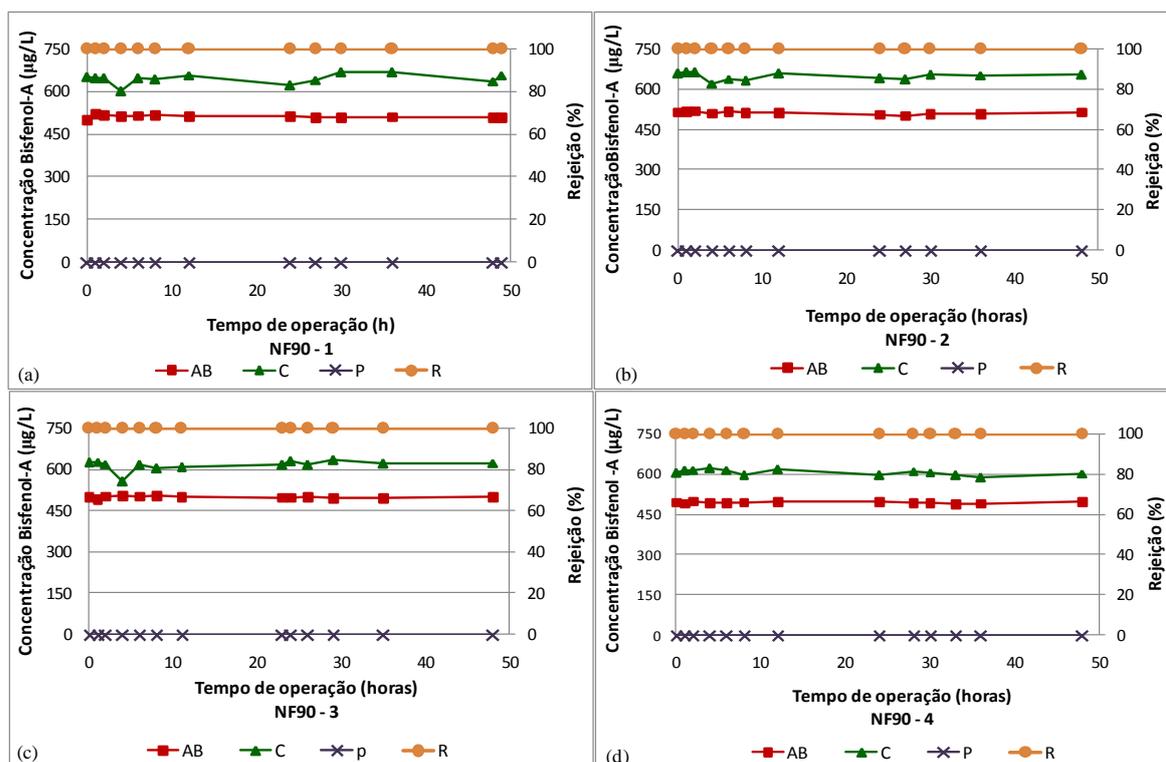


Figura 5.21 – Recuperação obtida ao longo dos experimentos com a membrana NF90

Como pode ser observado na Figura 5.21, a recuperação obtida nos experimentos se manteve relativamente estável ao longo de cada experimento, sendo observado aumento suave nas primeiras horas. Considerando todos os experimentos com a membrana NF90 a recuperação média da membrana NF 90 foi de 21,9%, superior aos valores obtidos por Mondal e Wickramasinghe (2008) – de 8 a 13%, para a mesma membrana.

5.3.2 - Rejeição de BFA pela membrana de nanofiltração NF90

A Figura 5.22 apresenta as concentrações de BFA na água bruta (AB), concentrado (C) e permeado (P), assim como a rejeição de bisfenol-A pela membrana NF90 para os 4 experimentos em que o bisfenol-A foi adicionado à água de alimentação.



Legenda:

- AB – Concentração de BFA na água bruta
- C – Concentração de BFA no concentrado
- P – Concentração de BFA no permeado
- R – Rejeição de BFA pela membrana NF90

Figura 5.22 – Avaliação da rejeição de bisfenol-A pela membrana NF90

A rejeição de BFA pela membrana NF90 foi idêntica à obtida pela membrana de osmose inversa TW30, ou seja, praticamente 100% de remoção do contaminante. Utilizando a mesma membrana Yüksel *et al.* (2013) também obtiveram valores elevados de rejeição, em média 98%, assim como Nghiem *et al.* (2008), que obtiveram valores entre 95 e 99%. Segundo Nghiem *et al.* (2008) a rugosidade da superfície da NF90 é muito elevada e comparável às membranas de OI, o que justifica os resultados semelhantes. O mecanismo de peneiramento também foi determinante na rejeição de BFA, uma vez que a molécula de BFA (massa molecular de 228Da) apresenta dimensões superiores a $MWCO$ da membrana NF90, que é de 200Da (Semião e Schäfer, 2011 e FILMTECTM, 2015b).

As concentrações de bisfenol-A na água bruta e no concentrado apresentaram pouca variação durante os experimentos, e a concentração de BFA no concentrado foi superior à da água bruta, esse comportamento está relacionado à maior eficiência da membrana com relação à produção de permeado (maior recuperação) e demonstra consistência dos experimentos e do método analítico utilizado.

5.3.3 - Rejeição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos pela membrana de nanofiltração NF90

Para avaliar o desempenho da membrana de nanofiltração NF90, em termos de rejeição de outros parâmetros físico-químicos e microbiológicos, de origem natural, foram realizadas análises de vários parâmetros da água bruta e do permeado para todos os experimentos. O pH da água bruta, concentrado e permeado também foi monitorado durante as 48 horas de cada experimento, e não apresentou variação significativa. Os valores máximos, mínimos e médios são apresentados na Tabela 5.8 e a totalidade dos valores é apresentada no Apêndice D.

Tabela 5.8 – Valores máximos, mínimos e médios de pH obtidos durante os experimentos com a membrana NF90

Experimento	Mínimo	Máximo	Média
Água Bruta	6,4	8,4	7,11
Concentrado	6,4	8,1	7,14
Permeado	6	9,2	7,48

A Tabela 5.9 apresenta um resumo dos resultados analíticos e a rejeição obtida para cada parâmetro analisado. Para o cálculo da remoção foram utilizados os dados originais, ou seja, a rejeição foi calculada para cada dia de coleta, e a partir de todos os resultados de rejeição foi calculada a média. Além dos parâmetros apresentados na Tabela 5.9 foram também analisados o magnésio, nitrato, nitrito, amônia e fosfato, porém esses parâmetros apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método utilizado, tanto na água bruta como no permeado.

Tabela 5.9 – Resumo dos resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para a membrana de nanofiltração NF90

Parâmetros	Nº de dados	Água Bruta			Permeado			Rejeição (%)
		Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média	
Coliformes Totais (NMP/100mL)	5	1	159	-	ND	ND	-	100
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	5	ND	1	-	ND	ND	-	100
Clorofila(µg/L)	5	ND	0,3	0,24	ND	ND	-	≈100
Dureza Total (mg/L)	5	3,1	4,2	3,5	<1,6	<1,6	-	≈100
Fluoreto(mg/L)	5	<0,1	0,1	-	<0,1	<0,1	-	≈100
Cloreto(mg/L)	5	1,0	1,3	1,1	0,2	0,3	0,2	77,4
Cálcio(mg/L)	5	1,1	1,5	1,2	0	0,2	0,1	95,7
Potássio(mg/L)	5	<0,3	0,46	-	<0,3	<0,3	-	-
Sódio(mg/L)	5	0,4	0,6	0,5	<0,3	<0,3	-	≈100
Nitrogênio Total(mg/L)	5	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	41,5
Sulfato(mg/L)	5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	32,3

Como já era esperado, a membrana NF90 apresentou excelentes resultados em relação à segurança bacteriológica da água tratada, uma vez que apresentou 100% de remoção em relação a coliformes totais e *E. coli*. A presença de clorofila também não foi detectada no permeado, apesar de estar presente na alimentação. É importante destacar que a água utilizada como matriz, efluente dos filtros da ETA Brasília, não havia passado por nenhum processo de desinfecção, justificando os valores observados na água bruta.

Foi observada remoção de praticamente 100% de dureza total e dos íons fluoreto e sódio pela membrana NF90, já a remoção de cloreto foi em média 77,4%. Entre os íons analisados a pior remoção (32,5%) ocorreu para o parâmetro sulfato, resultado muito inferior ao obtido na literatura por Richards *et al.* (2011), que observaram rejeições médias 99,5% para esse contaminante. Entretanto em relação ao sódio e cloreto esses Autores obtiveram remoção de 85,5 e 92,5%, respectivamente, valores próximos ao obtido neste trabalho.

A condutividade está relacionada à concentração de íons, e consequentemente, a quantidade de sais existentes no meio aquoso, e por essa razão esse parâmetro foi monitorado ao longo de todos os experimentos, na mesma frequência definida para coleta do BFA, para avaliação da rejeição de íons pela membrana. A Figura 5.23 apresenta uma média dos valores de condutividade obtidos para a água bruta, concentrado e permeado,

obtidos ao longo dos experimentos. Os dados de condutividade dos 5 experimentos com a membrana NF90 foram utilizados para a composição da média. A totalidade dos dados está disponível no Apêndice D.

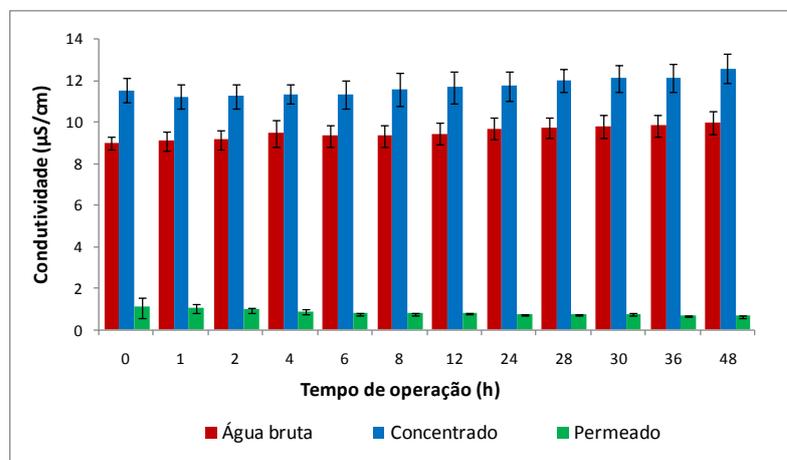


Figura 5.23 – Média dos resultados das análises de condutividade realizadas durante os experimentos com a membrana NF90

Conforme ilustrado na Figura 5.23, não foram registradas variações expressivas nos resultados de condutividade ao longo do tempo de operação, e conseqüentemente de rejeição de íons. Utilizando o mesmo tipo de membrana Mondal e Wickramasinghe (2008) registraram valores de rejeição de sais, avaliados em termos de condutividade, entre 37,7 e 47,4%, inferiores aos obtidos neste experimento que permaneceram entre 80,2 e 95,2%. De um modo geral, os valores obtidos demonstraram coerência com os resultados de rejeição de íons analisados na Tabela 5.9.

A presença de matéria orgânica natural (MON) na água tratada é indesejável do ponto de vista de segurança da água, devido a uma variedade de motivos, que vão desde a presença de cor verdadeira e aparente, até a possível formação de subprodutos indesejados da desinfecção. Assim, o monitoramento da presença MON, durante o processo de tratamento de água, é muito importante, porém, a quantificação da MON na água, por meio da medida de carbono orgânico, requer equipamentos específicos e nem sempre acessíveis.

Segundo Borges (2003), a presença de duplas ligações na molécula de ácido húmico (um dos principais componentes da MON) propicia a absorção de energia na faixa do ultravioleta (UV a 254 nm), portanto este parâmetro vem sendo utilizado para determinação indireta da presença do carbono orgânico aromático em águas. Penitsky

(2003, *apud* Lage Filho, 2007) complementam que embora a relação numérica entre ABS UV₂₅₄ e Carbono Orgânico Total (COT) seja única para cada água bruta, uma mudança no teor de carbono orgânico sempre pode ser detectada em termos de absorbância de luz UV.

Dessa forma, pela facilidade de determinação, a absorbância medida no comprimento de onda 254 nm (ABS UV₂₅₄) foi utilizada para estimar o conteúdo de matéria orgânica natural na água bruta, permeado e concentrado. A Figura 5.24 apresenta o resultado do monitoramento de ABS UV₂₅₄ realizado ao longo dos experimentos NF90-1, NF90-2, NF90-3 e NF90-4.

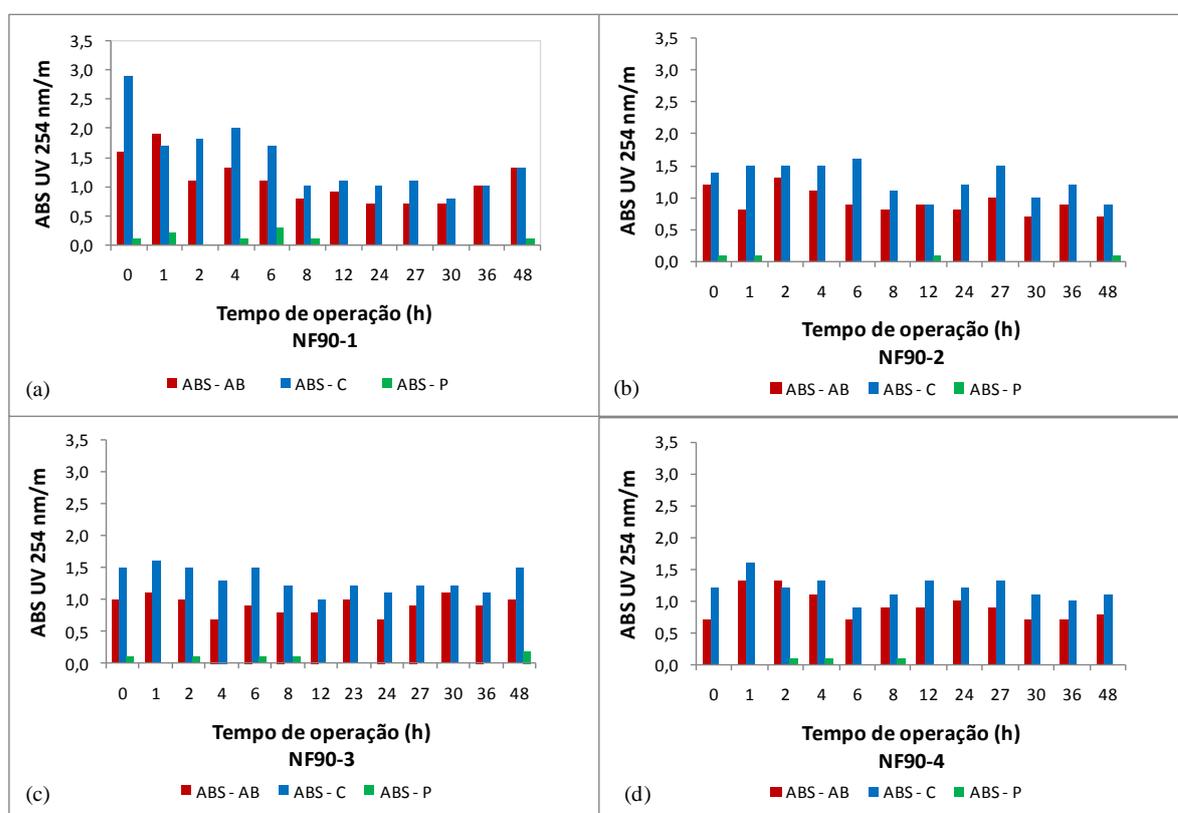


Figura 5.24 – Resultados das análises de ABS UV₂₅₄ realizadas durante os experimentos com a membrana NF90

A absorção de UV na molécula de BFA ocorre no comprimento de onda 275nm (Toledo *et al.*,2005), assim os resultados obtidos na análise de absorbância medida no comprimento de onda 254 nm (ABS UV₂₅₄) são predominantemente de MON. Dessa forma, a partir da observação da Figura 5.24 é possível inferir que a remoção de MON ocorreu de forma semelhante para todos os experimentos, apresentando ótimos resultados, compatíveis com a rejeição de BFA. A rejeição de média de matéria orgânica natural (UV₂₅₄) foi de 96%. Utilizando a mesma membrana, Xu *et al.* (2016) também obtiveram valores elevados de

rejeição de MON (UV₂₅₄) em média 98%.

5.4 - COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DE ALTA PRESSÃO - OSMOSE INVERSA E NANOFILTRAÇÃO

Foram estudadas três membranas de alta pressão, 2 de nanofiltração (NF270 e NF90) e uma de osmose inversa (TW30), todas fabricadas em poliamida sobre um suporte de polissulfona. Entre as membranas de nanofiltração, a NF90 é mais fechada e apresenta características semelhantes às membranas de osmose inversa (Nghiem *et al.*, 2008). A MWCO da membrana NF270 está entre 200 e 300Da (Yüksel *et al.* 2013) e da NF90 é de 200Da (Semião e Schäfer, 2011 e FILMTEC™, 2015b). O ângulo de contato indica que a membrana NF90 é mais hidrofóbica (ângulo de contato entre 42,2 e 63,2°) do que a membrana NF270 (ângulo de contato entre 23,4 e 32°). Não foram localizados na literatura dados sobre o ângulo de contato e a MWCO da membrana TW30.

A rejeição média de bisfenol-A pela membrana NF270 foi de 47,5%, enquanto as membranas TW30 e NF90 apresentaram resultados superiores, rejeição de praticamente 100%, confirmando que a membrana NF90 apresenta características semelhantes às membranas de osmose inversa quanto à remoção de bisfenol-A, porém, com melhor desempenho operacional. A Tabela 5.10 apresenta um resumo dos principais resultados das membranas de alta pressão.

Tabela 5.10 – Resumo dos resultados obtidos pelas membranas de alta pressão			
	NF270	NF90	OI (TW30)
Rejeição de BFA	43,2 - 54,5%	≈100	≈100
Recuperação	4,6%	21,9%	8,1%
Fluxo de permeado médio (L/h.m ²)	8,7	39,4	17,2

Como pode ser observado na Tabela 5.10, para as condições do estudo a membrana NF90 é a mais indicada para tratamento avançado da água de consumo humano contendo bisfenol-A. Porém, como já foi já discutido anteriormente, o baixo fluxo da membrana NF270 pode estar associado ao fato de a membrana já ter sido utilizada e apresentar algum tipo de incrustação prévia.

A concentração de BFA no concentrado também foi influenciada pelo desempenho da membrana em relação ao fluxo de permeado. A concentração de BFA no concentrado apresentou valores próximos aos da água bruta quando a membrana NF270 foi utilizada, enquanto a concentração desse contaminante no concentrado da membrana NF90 foi expressivamente maior do que o valor obtido na água bruta, esse comportamento está relacionado à maior recuperação desta membrana.

O fluxo de permeado apresentou comportamentos distintos nas primeiras horas dos experimentos realizados com as membranas estudadas. A membrana NF270 (Figura 5.14) apresentou redução acentuada de fluxo nas primeiras horas dos experimentos, enquanto as membranas NF90 (Figura 5.20) e TW30 (Figura 5.9) apresentaram comportamento oposto, o fluxo de permeado aumentou nas primeiras horas de operação.

Yüksel *et al.* (2013) avaliaram o desempenho de 4 membranas, entre elas a NF270, a NF90 e a BW30 (semelhante à TW30). Os Autores obtiveram, para as três membranas, aumento do fluxo de permeado nas primeiras horas, semelhante ao observado neste trabalho para as membranas NF90 e BW30. Segundo os Autores, esse comportamento ocorreu de forma mais acentuada para a membrana NF270, seguido pela membrana NF90 e mais discreto para a membrana BW30, atribuindo esse comportamento à da estrutura da membrana NF270, que é mais aberta.

Por outro lado, Vogel *et al.* (2010) e Nghiem *et al.* (2008) relataram comportamento oposto ao observado por Yüksel *et al.* (2013) para a membrana NF270 e similar ao observado neste trabalho. Porém, estes Autores utilizaram além do bisfenol-A, ácidos húmicos e cálcio em suas matrizes, enquanto Yüksel *et al.* (2013) utilizaram como matriz água deionizada contaminada apenas com bisfenol-A.

Dessa forma, a literatura apresenta divergências em relação ao comportamento do fluxo de permeado nos instantes iniciais de operação, podendo esse fato estar associado à relação entre a qualidade da água, particularmente à MON, e à estrutura da membrana. No caso do presente trabalho, o comportamento distinto entre as membranas também pode ter sido influenciado pelo fato de que a membrana NF270 já havia sido utilizada, e não apresentava suas características originais.

6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, foi possível avaliar o desempenho operacional e a eficiência de rejeição do perturbador endócrino bisfenol-A, por três diferentes tipos de processos de separação por membranas (PSM). Para isso, foram utilizadas quatro tipos de membrana, sendo uma de ultrafiltração, duas de nanofiltração e uma de osmose inversa. Além da quantificação do bisfenol-A, foi realizado também um amplo monitoramento de vários parâmetros físico-químicos e microbiológicos, presentes naturalmente na água, nos experimentos com as membranas de ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF).

A membrana de UF apresentou elevados valores de rejeição de turbidez, coliformes totais, *Escherichia coli* e clorofila-a, entretanto, a rejeição para a maioria dos íons foi baixa, ou até mesmo inexistente. Os resultados reforçam que as membranas de UF não são indicadas para a remoção de substâncias dissolvidas, porém, apresenta grande potencial na remoção de material particulado, podendo complementar, ou até mesmo substituir, processos de separação sólido-líquido tradicionalmente utilizados no tratamento de água.

Nas condições operacionais padronizadas pelo fabricante (fluxo de permeado de 71,4L/(h.m²), a pressão transmembrana média foi baixa, 34,2kPa (0,34bar), e se manteve estável durante 60 dias de operação, não sendo afetada pelas variações na turbidez da água bruta. A elevada rejeição de sólidos suspensos garantiu o atendimento dos requisitos legais estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011 (BRASIL, 2011) com relação à turbidez antes da desinfecção, com 96% das amostras de permeado apresentando turbidez menor que 0,5UT e valor médio de 0,27UT. Esses resultados demonstram o potencial dessa tecnologia para a substituição do tratamento convencional, quando se trata da remoção de material em suspensão, com maior estabilidade em relação à qualidade da água produzida.

O aumento do fluxo de permeado afetou negativamente a PTM. Quando o fluxo de permeado adotado foi alterado de 71,4L/(h.m²) para 95,2L/(h.m²) a PTM atingiu o valor máximo permitido pelo fabricante (100kPa) em apenas 4 dias de operação. A adoção de uma etapa de coagulação, antes da UF, também não se mostrou favorável e a PTM atingiu o valor máximos em aproximadamente 9 dias. Por outro lado, a variação do tempo de operação entre limpezas

de 15 para 30 minutos provocou um aumento da PTM, porém, dentro da faixa de operação estabelecida pelo fabricante.

A utilização ou não do hipoclorito de sódio durante a limpeza não influenciou o desempenho da membrana de UF, no entanto, quando a adição desse agente oxidante na água de alimentação foi interrompida verificou-se um pequeno aumento na PTM, porém, dentro da faixa estabelecida pelo fabricante.

Nas condições em que foi realizado o trabalho, a membrana de nanofiltração NF90 foi a que apresentou melhor desempenho operacional com fluxo de permeado 2,2 vezes maior que o da membrana de osmose inversa (TW30) e 4,6 vezes superior ao fluxo da membrana de nanofiltração NF270. Os índices de recuperação da membrana NF90 também foram muito superiores às demais membranas, com valor médio de 21,9%, enquanto a recuperação média da membrana NF270 foi de 4,6% e da membrana de OI 8,1%.

Os bons resultados operacionais apresentados pela membrana NF90 indicam a compatibilidade do tratamento convencional com a utilização de membranas de nanofiltração como tratamento avançado de água de consumo humano, desde que a qualidade da água produzida pelo tratamento convencional não apresente variações significativas.

A rejeição de bisfenol-A obtida com a utilização de membranas de nanofiltração e osmose inversa foi semelhante à relatada na literatura, embora, a inexistência de uma legislação que estabeleça padrões de potabilidade para o bisfenol-A restrinja a avaliação quanto às metas de remoção de BFA a serem alcançadas. A rejeição de BFA pelas membranas TW30 e NF90 (mais fechadas) foi praticamente 100%, enquanto, a membrana NF270 (mais aberta) apresentou valores de rejeição entre 43,2 e 54,5%.

Em resumo, a membrana de UF, operando em condições padronizadas pelo fabricante, apresentou elevados valores de rejeição de substâncias suspensas, atendendo a legislação em relação à turbidez da água filtrada (permeada), e quando comparado com a literatura, o fluxo de permeado foi consideravelmente superior, mesmo operando com pressão transmembrana inferior. Porém, a membrana de UF apresentou baixa, ou nenhuma, eficiência em relação à rejeição de íons e do perturbador endócrino BFA. Entre as membranas de alta pressão

estudadas a membrana NF90 seria a mais indicada para o tratamento avançado de águas para o consumo humano contendo o microcontaminante BFA, pela sua eficiência em relação à rejeição desse contaminante, praticamente 100%, e pela superioridade em relação ao desempenho operacional.

Considerando tanto os resultados obtidos, como as limitações experimentais vivenciadas no presente trabalho, recomenda-se:

Para as membranas de ultrafiltração:

- Estudar diferentes intervalos de operação entre as retrolavagens, de modo a definir o intervalo ótimo entre limpezas;
- Avaliar a adição de etapa de coagulação e floculação precedendo a UF;
- Analisar a influência da utilização de diferentes agentes químicos na etapa de pré-oxidação da alimentação da UF, monitorando ácidos haloacéticos e trihalometanos;
- Realizar uma avaliação em relação a custos de operação e instalação, comparando com sistemas convencionais de tratamento.

Para as membranas de alta pressão:

- Realizar experimentos com membrana de nanofiltração NF270 nova, reavaliando principalmente os aspectos operacionais;
- Investigar a influência da qualidade da água, particularmente a MON, e das características da membrana no comportamento do fluxo nos instantes iniciais de operação;

Do ponto de vista de procedimentos experimentais com membranas de OI e NF, recomenda-se a realização de limpeza química e ensaio de permeabilidade entre experimentos como ferramenta de monitoramento de *fouling* das membranas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA; AWWA; WEF. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22ª Edição, AWWA, E.U.A.
- Aptel, P. e Buckley, C. A. (1996). “Categories of membrane operations”. IN: Mallevalle, J. ; Odendaal, P. E.; Wiesner, M. R. (eds) *Water Treatment Membrane Processes*. American Water Works Association Research Foundation – AWWARF, Lynaise des Eaux – LdE, Water Research Comission – WRC, McGraw-Hill, New York, E.U.A., 2.1-2.24.
- Arnal, J.M., Sancho, M., Fayos, B.G., Lora, J. e Verdu, G. (2007). “Aquapot: UF real applications for water potabilization in developing countries. Problems, location and solutions adopted”. *Desalination*, n. 204, p. 316-321.
- Arsuaga, J. M.; López-Muñoz, M. J.; Aguado, J. e Sotto, A. (2008). “Temperature, pH and concentration effects on retention and transport of organic pollutants across thin-film composite nanofiltration membranes”. *Desalination* 221, 253–258.
- Bakalár, T.; Búgel, M. e Gajdosová, L. (2009). “Heavy metal removal using reverse osmosis”. *Acta Montanistica Slovaca Ročník* 14, číslo 3, 250-253.
- Baugros, j.; Giroud, B.; Dessalces, G.; Grenier-Loustalot, M. e Cren-Olivé, C. (2008). “Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples”. *Analytica chimica acta* 607, 191–203.
- Bergman, R. A. (2004) “Membrane Processes”. In: Baruth, E. E. (editor). *Water treatmet plant design*. American Water Works Association. McGRAW-HILL, New York, E.U.A., 13.1 – 13.49.
- Bila, D.M. e Dezotti, M. (2007). “Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências”. *Química Nova*, V. 30, No. 3, 651-666.
- Bing-zhi, D.; Lin, W. e Nai-yun, G. (2008). “The removal of bisphenol A by ultrafiltration”. *Desalination* 221, 312–317.
- Bing-zhi, D.; Hua-qiang, C.; Lin, W.; Sheng-ji, X. e Nai-yun, G. (2010). “The removal of bisphenol A by hollow fiber microfiltration membrane”. *Desalination* 250, 693–697
- Bodzek, M. e Dudziak, M. (2006). “Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes”. *Desalination* 198, 24–32.

- Borges, J.T. (2003). “A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos”. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Campinas, SP, 171 p.
- Burridge, E. (2004). “Bisphenol A - product profile”. European Chemical News. Vol. 81 Issue 2119, p17-17.
- BRASIL (2008). Resolução Anvisa RDC nº 17, de 17 de março de 2008. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasil, DF, 18/03/08.
- BRASIL (2011). Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Ministério da Saúde. “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância de qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasil, DF, 14/12/11.
- CAESB - Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (2015). “Sistema de abastecimento de água com captação no lago Paranoá. Estudo de Impacto Ambiental – EIA”, Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/images/audienciapublica_paranoa/EIA-RIMA/EIA_SAA_Paranoa.pdf> Acesso em: 03.12.2015.
- Campinas, M. e Rosa, M. J. (2010). “Evaluation of cyanobacterial cells removal and lysis by ultrafiltration”. *Separation and Purification Technology* 70, 345–353.
- Chen, J. P.; Mou, H.; Wang, L. K. e Matsura, T. (2004). “Membrane Filtration”. In: Wang, L. k.; Hung, Y. T.; Shamma, N. K. (eds) Advanced physicochemical treatment processes, *Handbook of environmental engineering*, V4, New Jersey, E.U.A., 203-259.
- Comerton, A.M.; Andrews, R.C.; Bagley, D.M. e Hao, C. (2008). “The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties”. *Journal of Membrane Science* 313, 323–335.
- Comerton, A.M.; Andrews, R.C. e Bagley, D.M. (2009). “The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration”. *Water Research*, **43**, 613-622.

- Comissão Europeia (2002). “Relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs” Commission Directive 2002/72/EC.
- Comissão Europeia (2004). “Commission staff working document on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706)”. *SEC (2004) 1372*.
- Comissão Europeia (2007). “Community strategy for endocrine disrupter – a range of substances suspected of interfering with hormone systems of humans and wildlife” *SEC (2007)1635*.
- Doyen, W. (1997). “Latest developments in ultrafiltration for large-scale drinking water applications”. *Desalination* 113, 165-177.
- Duranceau, S. J.; Taylor, J. S. e Alexander, A. (2011) “Membranes”. In: Edzwald, J. K. (editor). *Water Quality & Treatment: A Handbook On Drinking Water*. American Water Works Association. 6th ed. McGRAW-HILL. New York, E.U.A, 11.1-11.106.
- EFSA (2010). “Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A”. *EFSA Journal* 8(9):1829.
- Ericsson, B. Hallberg, M. e Wachenfeldt, J. (1996). “Nanofiltration of highly colored raw water for drinking water production”. *Desalination* 108, 129-141.
- Fernandez, M. A.; Limaverde, A. M.; Castro, I. B.; Almeida, A. C. M. e Wagener, A. L. R. (2002). “Occurrence of imposex in *Thais haemastoma*: possible evidence of environmental contamination derived from organotin compounds in Rio de Janeiro and Fortaleza, Brazil”. *Cad. Saúde Pública*, 18(2), 463-476, mar-abr.
- FILMTEC™ (2015a). “Formulário N° - 609-00071-1009, Technical Manual, Filmtec™. Reverse Osmosis Membranes”. Disponível em: <http://www.lenntech.com/products/index.htm>, acesso em 22/02/2015
- FILMTEC™ (2015b). “Formulário N° - 609-00378-1206 Membranes FILMTEC NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems”. Disponível em: <http://www.lenntech.com/products/index.htm>, acesso em 22/02/2015
- FILMTEC™ (2015c). “Formulário N° - 609-00519-1206 Membranes FILMTEC NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems”. Disponível em: <http://www.lenntech.com/products/index.htm>, acesso em 22/02/2015

- FILMTEC™ (2015d). “Formulário Nº - 609-00438-0406, FILMTEC™ Membranes FILMTEC TW30 Membranes. Filmtec small commercial elements”. Disponível em: <http://www.lenntech.com/products/index.htm>, acesso em 22/02/2015.
- Focazio, M. J.; Kolpin, D. W.; Barnes, K. K.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B. e Thurman, M. E. (2008). “A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources”. *Science of the total environmental* 402, 201-216.
- Fossi, M. C.; Casini, S.; Marsili, L.; Ancora, S.; Mori, G.; Neri, G.; Romeo, T. e Ausili, A. (2004). “Evaluation of ecotoxicological effects of endocrine disrupters during a four-year survey of the Mediterranean population of swordfish (*Xiphias gladius*)”. *Marine Environmental Research* 58, 425–429.
- Ghiggi, F. F. (2011). “Tratamento de água para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração”. Trabalho de diplomação em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de engenharia química, Porto Alegre, 39 p.
- Guillette, L. J.; Pickford, D. B.; Crain, D. A.; Rooney A. A. e Percival, H. F.(1996). “Reduction in Penis Size and Plasma Testosterone Concentrations in Juvenile Alligators Living in a Contaminated Environment”. *General and Comparative Endocrinology* 101, 32–42.
- Guillette, L. J.; Woodward, A. R.; Crain, D. A.; Pickford, D. B.; Rooney, A. A. e Percival, H. F. (1999). “Plasma Steroid Concentrations and Male Phallus Size in Juvenile Alligators from Seven Florida Lakes”. *General and Comparative Endocrinology* 116, 356–372.
- Habert, A.C.; Borges, C.P. e Nóbrega, R. (2006). *Processos de separação com membranas*. E-Papers, Rio de Janeiro, Brasil, 180p.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010). *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008*. Rio de Janeiro.
- Jonkers, N.; Kholer, H. E.; Dammschäuser, A. e Giger, W. (2009). “Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions”. *Environmental Pollution* 157, 714–723.
- Kleywegt,C.; Pileggi, V.; Yang, P.; Hao, C.; Zhao, X.; Rocks, C.; Thach, S.; Cheung, P. e Whitehead, B. (2011). “Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency”. *Science of the Total Environment* 409, 1481–1488.

- Koifman, S.; Koifman, R.J. e Meyer, A. (2002). “Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil”. *Cad. Saúde Pública*, 18(2),435-445, mar-abr.
- Kuraray, “Módulo de Membrana de Fibra Oca de tipo PVDF de Pressão Externa GS – 5101U- S4 (M02-100)”. Comunicação pessoal
- Lage Filho, F. A e Andrade Júnior, E. R. (2007). “Tratabilidade da água do reservatório do Grarapiranga: Efeitos da ozonização sobre algumas variáveis de qualidade das águas”. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol.12 - Nº 2 - abr/jun 2007, 212-221.
- Leblond, V. S. e Hontela, A. (1999). “Effects of in Vitro Exposures to Cadmium, Mercury, Zinc, and 1-(2-Chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichloroethane on Steroidogenesis by Dispersed Interrenal Cells of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*)”. *Toxicology and Applied Pharmacology* 157, 16–22.
- Liikanen, R.; Yli-Kuivila, J. e Laukkanen, R. (2002) “Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water”. *Journal of Membrane Science* 195, 265-276.
- Lintelmann, J.; Katayama, A.; Kurihara, N.; Shore, L. e Wenzel, A. (2003). “Endocrine disruptors in the environment”. *Pure and Applied Chemistry* 75, 631–681.
- Loos, R., Locoro, G. e Contini, S. (2010). “Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis”. *water research* 44, 2325 – 2335.
- Mänttari, M.; Pekuri, T. e Nyström, M. (2004). “NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry”. *Journal of Membrane Science* 242, 107–116.
- Markey, C. M.; Rubin, B. S.; Soto, A. M.; Sonnenschein, C. (2003). “Endocrine disruptors: from Wingspread to environmental developmental biology”. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology*, v. 83, p. 235-244.
- Mierzwa, J.C. (2006). “Processos de separação por membranas para tratamento de água”. In: Pádua, V.L. (coord) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. ABES/RJ, Sermograf, Belo Horizonte, MG, 335-379.
- Mierzwa, J.C.; Silva, M.C.C. ; Rodrigues, L.D.B.; Hespagnol. I. (2008a). “Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e

- convencional com carvão ativado”. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 13, n. 1, p.78-87.
- Mierzwa, J.C.; Hespanhol, I.; Silva, M. C. C.; Rodrigues, L. D. B. e Giorgi, C. F. (2008b). “Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes.” *Desalination*, n. 230, p. 41-50.
- Mondal, S. e Wickramasinghe, R. (2008). “Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes”. *Journal of Membrane Science* 322,162–170.
- Montagner, C.C.; Jardim, W. (2011). “Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)”. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v.22, n.8, 1452-1462.
- Mulder, M. (1991). *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 564p.
- Nakatsuka, S.; Nakate, I. e Miyano T. (1996). “Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes.” *Desalination*, n. 106, p. 55-61.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M. (2004) “Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling and mechanisms.” *Environmental Science and Technology*, 38, 1888-1896.
- Nghiem, L. D. e Hawkes, S. (2007). “Effects of membrane *fouling* on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size”. *Separation and Purification Technology* 57, 176–184.
- Nghiem, L.D., Vogel, D., Khan, S. (2008). “Characterizing humic acid *fouling* of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator”. *Water Research*, 42, 4049-4058.
- Nghiem, L.D., Coleman, P.J., Espendiller, C. (2010). “Mechanisms underlying the effects of membrane *fouling* on the nanofiltration trace organic contaminants”. *Desalination*, 250, 682-687.
- Nogueira, J. M. F. (2003). “Desreguladores Endócrinos: Efeitos Adversos e Estratégias para Monitorização dos Sistemas Aquáticos”. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 88, 65-71.
- Oliveira, T. F. (2010). “*Tratamento de água para abastecimento público por sistema de separação por membrana de ultrafiltração: Estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo, SP)*”. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, SP 95p.

- Peig, D. B. (2013). “Osmose Reversa – Fundamentos, Operação e Manutenção”. *Apresentação Fíbria Aracruz – Setembro/2013*. Comunicação Pessoal.
- Quednow, K e Püttmann W. (2008). “Endocrine disruptors in freshwater streams of Hesse, Germany: Changes in concentration levels in the time span from 2003 to 2005”. *Environmental Pollution* 152, 476-483
- Ribeiro, R. M.; Bergamasco, R.; Gimenes, M. L. e Dias Filho, B. P. (2004). “Potabilização de águas portadoras da bactéria *Escherichia coli* por meio de membranas poliméricas.” *Acta Scientiarum. Technology*, v. 26, no. 2, p. 85-90.
- Ribeiro, C.; Pardal, M. A.; Martinho, F.; Margalho, R.; Tiritan, M. E.; Rocha, E. e Rocha, M. J. (2009). “Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal”. *Environ Monit Assess*, 149:183–193
- Richards, L. A.; Richards, B. e Schäfer, A. I. (2011). “Renewable energy powered membrane technology: Salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis”. *Journal of Membrane Science* 369, 188–195.
- Rojas, J.C., Moreno, B. Garralón, G., Plaza, F., Pérez, J. e Gómez, M.A. (2008). “Potabilization of low NOM reservoir water by ultrafiltration spiral wound membranes”. *Journal of Hazardous Materials*, n. 158, 593-598.
- Rooney, A. A.; Crain, D. A.; Woodward, A. R. e Guillette, L. J.(2003). “Seasonal variation in plasma sex steroid concentrations in juvenile American alligators”. *General and comparative endocrinology* 135, 25–34.
- Santana, J. S. (2013). “*Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal*”. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Química, Brasília, DF, 101p.
- SBEM - Sociedade Brasileira de Endocrinologia e Metabologia (2015). *Bisfenol A*. Disponível em:<<http://www.endocrino.org.br/bisfenol/>> Acesso em 25 de julho de 2015.
- Schäfer, A.I. e Fane, A.G. (1999). “Natural Organics Removal using Membranes”. PhD Thesis, UNSW, *UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, Chemical Engineering*. 400p.
- Schäfer, A.I.; Fane, A.G. e Waite, T.D. (Editores). (2005). *Nanofiltration – principles and applications*. 560p.
- Schechter, A., Malik, N., Haffner, D., Smith, S., Harris, T. R., Paepke, O., Birnbaum, L. (2010) “Bisphenol A (BPA) in U.S. Food”. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 9425-9330.

- Schleicher, A.T. (2013). “Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano”. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 107p.
- Schneider, R.P. e Tsutiya, M.T. (2001). *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, Brasil, 234p.
- Semião, A. J. C e Schäfer, A. I. (2011). “Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes”. *Journal of Membrane Science*, 381, 132-141.
- Shen, J.; Mkong, G.; Abbt-Braun, G.; Ceppi, S. L.; Richards, B. S. e Schäfer, A. I. (2015). “Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania”. *Separation and Purification Technology* 149, 349–361.
- Sharma, V.K., Anquandah, G.A.K., Yngarg, R.A., Kim, H., Fekete, J. Bouzek, K., Ray, A.K., Golovko, D., (2009). “Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate, and treatment” *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 44, 423-442.
- Spadoto, M. (2013). “Análise dos efeitos tóxicos do nonilfenol e bisfenol-A em organismos de água doce”. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, 118p.
- Sodré, F. F.; Montagner, C. C.; Locatelli, M. A. e Jardim, W. F. (2007). “Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil)”. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol*, v. 2, n. 2, 187-196.
- Souza, N. P. e Basu O. D. (2013). “Comparative analysis of physical cleaning operations for fouling control of hollow fiber membranes in drinking water treatment”. *Journal of Membrane Science* 436, 28–35.
- Staples, C. A.; Dorn, P. B.; Klecka, G. M.; O’Block, S. T.; Harris, L. R. (1998). “A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A”. *Chemosphere*, v. 36, p. 2149-2173.
- Sun, C.; Xie, L.; Li, X.; Sun, L. e Dai, H. (2015). “Study on different ultrafiltration-based hybrid pretreatment systems for reverse osmosis desalination”. *Desalination* 371, 18–25.

- Taniguchi, Y. (1997). “An overview of pretreatment technology for reverse osmosis desalination plants in Japan”. *Desalination* 110, 21-36.
- Teixeira, M. R. e Rosa, M. J. (2006). “Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal”. *Water Research* 40, 3612-3620.
- Thibaut, R. e Porte, C. (2004). “Effects of endocrine disrupters on sex steroid synthesis and metabolism pathways in fish”. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology* 92, 485–494.
- Toledo, I. B.; García, M. A. F.; Utrilla, J. R.; Castilla, C. M. e Fernández, F. J. V. (2005). “Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry”. *Environmental Science & Technology*, 39, 6246-6250.
- Trägårdh, G. (1989). “Membrane cleaning”. *Desalination* 71, 325-335.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency – USEPA (2005). “Membrane Filtration Guidance manual”. *EPA 815-R-06-009*. Disponível em: http://water.epa.gov/infrastructure/sustain/upload/2003_03_03_disinfection_lt2_guide_lt2_membranefiltration_final.pdf. Acesso em: 13.04.2014.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency – USEPA 2010. Bisphenol A Action Plan. 29/03/2010.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency (2014). “Endocrine Disruptor Screening Program (EDSP)”, Disponível em: <http://www.epa.gov/endo/pubs/edspoverview/whatare.htm> Acesso em: 18.02.2014.
- Van Der Bruggen, B; Everaert, K.; Wilms, D.; Vandecasteele, C. (2001). “Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation”. *Journal of Membrane Science*, 193, 239-248.
- Vandenberg, L. N.; Hauser R.; Marcus M.; Olea N.; Welshons W. V. (2007). “Human exposure to bisphenol A (BPA)”. *Science Direct Reproductive Toxicology* 24, 139–177.
- Ventresque, C.; Gisclon, V.; Bablon, G. e Chagneau, G. (2000). “An outstanding feat of modern technology: the Mery-sur-Oise Nanofiltration Treatment Plant (340,000 ml/d)”. *Desalination* 131, 1-16.

- Verliefde, A.; Cornelissen, E.; Amy, G.; Bruggen, B. V. D. e Dijk, H. V. (2007). “Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration”. *Environmental Pollution*, 146, 281 - 289.
- Vogel, D.; Simon, A.; Alturki, A. A.; Bilitewski, B.; Price, W. E. e Nghiem, L. D. (2010). “Effects of fouling and scaling on the retention of trace organic contaminants by a nanofiltration membrane: The role of cake-enhanced concentration polarization”. *Separation and Purification Technology* 73, 256–263.
- Wang, L.; Wang, X. e Fukushi, K. (2008). “Effects of operational conditions on ultrafiltration membrane fouling”. *Desalination* 229, 181–191.
- Westerhoff, P. (2005). “Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes”. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 17, 6649-6663.
- Williams, S. A.; Jasarevic, E.; Vandas, G. M.; Warzak, D. A.; Geary, D. C.; Ellersieck, M. R.; Roberts, R. M. e Rosenfeld, C. S. (2013). “Effects of Developmental Bisphenol A Exposure on Reproductive-Related Behaviors in California Mice (*Peromyscus californicus*): A Monogamous Animal Model”. *Plos one*: e55698. doi:10.1371/journal.pone.0055698;
- Wolf, P. H.; Siverns, S. e Monti, S. (2005). “UF membranes for RO desalination pretreatment”. *Desalination* 182, 293–300.
- Xu, P.; Drewes, J. E.; Kim, T.; Bellona, C. e Amy, G. (2006). “Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications”. *Journal of Membrane Science* 279, 165–175
- Xia, S.; Nan, J.; Liu, R. e Guiabi, L. (2004). “Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China”. *Desalination* 170, 41-47.
- Yüksel, S.; Kabay, N. e 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.
- Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J.P. (2006). “Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production”. *Water Research*, **40**, 3793-3799.
- Zhao, J.; Ying, G.; Wang, L.; Yang, J.; Yang, X.; Yang, L. e Li, X. (2009). “Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water

of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography–negative chemical ionization–mass spectrometry”. *Science of the total environment* 407, 962 – 974.

APÊNDICES

APÊNDICE A – PROCEDIMENTO DE LIMPEZA QUÍMICA ADOTADO NOS GRUPO II E III

1. Preparar a solução de limpeza química, sendo:

- Solução alcalina – 10 litros de solução de NaOH a 0,1% e pH 12;
- Solução ácida – 10 litros de solução de HCl 0,2%, pH entre 1 e 2.

2. Bombeamento com baixa vazão: A solução alcalina era inserida no reservatório auxiliar e recalçada para o vaso de pressão com baixa vazão e pressão, de modo a deslocar a água de processo que se encontra nos vasos. A pressão utilizada era suficiente apenas para vencer a perda de carga entre alimentação e rejeito, de modo que a produção de permeado era muito reduzida. A solução utilizada para o deslocamento da água de processo era descartada, para não diluir a solução de limpeza química. Durante esse processo eram realizadas análises de pH até obtenção de pH 12, idêntico à solução de limpeza;

3. Recirculação: Após o deslocamento da água de processo era iniciada a recirculação da solução alcalina, até a estabilidade da temperatura, realizando medições de pH, e ajustando se necessário;

4. Molho: O bombeamento era desligado e a membrana era deixada de “molho”. De um modo geral, foi utilizada um período de 1 hora de molho. No caso membrana NF270, foram realizadas limpezas com mais tempo de molho (6 horas), na tentativa de melhorar a permeabilidade, e para manter a temperatura foram realizadas recirculações manuais;

5. Bombeamento com alta vazão: A solução de limpeza alcalina foi recirculada por 45 minutos, com pressão de 4 bar, esse processo teve o objetivo de remover o *fouling* que foi dissolvido da superfície da membrana na etapa anterior;

6. Enxágue: Remover a solução alcalina do sistema, realizando enxágue com água deionizada. Eram realizados vários enxágues até estabilidade do pH similar ao da água deionizada.

Em seguida era realizada a limpeza ácida, seguindo o mesmo procedimento da limpeza alcalina (passos 2 ao 6).

**APÊNDICE B – DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS DO
GRUPO I**

Tabela B.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Tempo de operação entre limpeza (min)	Pressão da alimentação (kPa)	Pressão do permeado (kPa)	PTM (kPa)	Jp(T) L/(h.m ²)	PTM (20°C) (kPa)	Jp(20°C) L/(h.m ²)	Volume de permeado produzido (m ³)	Vazão de permeado (m ³ /h)	Vazão de água bruta (m ³ /h)	Recuperação %
Fase 1	0,0	0,0	15	163	138	25	71,4	31,1	57,5	0	-	-	-
	0,6	0,6	15	158	124	34	71,4	39,8	61,0	40,9	2,8	2,9	95,8
	0,8	0,8	15	159	125	34	71,4	39,5	61,4	56,1	2,8	2,9	95,9
	1,0	1,0	15	161	128	33	71,4	38,5	61,3	67	2,8	2,9	95,9
	1,6	1,6	15	196	163	33	71,4	38,0	62,0	114,1	2,9	3,0	96,0
	2,5	2,5	15	200	169	31	71,4	36,7	60,3	173,8	2,9	3,0	96,0
	2,7	2,7	15	202	172	30	71,4	35,2	60,8	190,4	2,9	3,0	96,0
	3,4	3,4	15	201	169	32	71,4	36,6	62,5	236,1	2,9	3,0	96,0
	4,6	4,6	15	174	141	33	71,4	37,4	63,1	320,7	2,9	3,0	96,0
	5,5	5,5	15	173	140	33	71,4	37,3	63,2	382,5	2,9	3,0	96,0
	7,9	7,9	15	171	139	32	71,4	38,1	60,0	555,9	2,9	3,0	96,1
	8,7	8,7	15	170	139	31	71,4	37,0	59,8	611,2	2,9	3,0	96,1
	9,5	9,5	15	171	139	32	71,4	37,4	61,1	669,3	2,9	3,0	96,1
	10,3	10,3	15	171	140	31	71,4	36,1	61,3	726	2,9	3,0	96,1
	11,1	11,1	15	171	139	32	71,4	37,4	61,1	781	2,9	3,0	96,1
13,7	13,7	15	171	138	33	71,4	38,2	61,7	963,6	2,9	3,1	96,1	
14,5	14,5	15	170	139	31	71,4	36,0	61,4	1019,2	2,9	3,0	96,1	

Tabela B.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração (Continuação)

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Tempo de operação entre limpeza (min)	Pressão da alimentação (kPa)	Pressão do permeado (kPa)	PTM (kPa)	Jp(T) L/(h.m ²)	PTM (20°C) (kPa)	Jp(20°C) L/(h.m ²)	Volume de permeado produzido (m ³)	Vazão de permeado (m ³ /h)	Vazão de água bruta (m ³ /h)	Recuperação %
Fase 1	15,3	15,3	15	171	139	32	71,4	37,0	61,7	1074,8	2,9	3,0	96,1
	16,1	16,1	15	170	138	32	71,4	36,1	63,4	1129,6	2,9	3,0	96,1
	16,9	16,9	15	170	139	31	71,4	35,1	63,1	1185,3	2,9	3,0	96,1
	19,4	19,4	15	171	140	31	71,4	35,6	62,2	1357,2	2,9	3,0	96,1
	20,2	20,2	15	170	139	31	71,4	35,5	62,3	1414,5	2,9	3,0	96,1
	21,0	21,0	15	170	139	31	71,4	35,4	62,5	1471,3	2,9	3,0	96,0
	21,8	21,8	15	171	139	32	71,4	36,9	61,9	1528,9	2,9	3,0	96,0
	22,9	22,9	15	170	139	31	71,4	37,9	58,4	1602,8	2,9	3,0	96,0
	25,2	25,2	15	170	139	31	71,4	35,4	62,6	1758,7	2,9	3,0	96,0
	26,0	26,0	15	170	138	32	71,4	36,9	62,0	1816,6	2,9	3,0	96,0
	26,8	26,8	15	171	139	32	71,4	36,6	62,5	1873,1	2,9	3,0	96,0
	27,6	27,6	15	171	139	32	71,4	36,8	62,2	1932,5	2,9	3,0	96,0
	28,5	28,5	15	171	139	32	71,4	36,3	62,9	1989,9	2,9	3,0	96,0
	31,0	31,0	15	171	139	32	71,4	36,9	62,0	2165,3	2,9	3,0	96,0
	31,8	31,8	15	172	139	33	71,4	37,8	62,3	2223,9	2,9	3,0	96,0
	32,7	32,7	15	170	139	32	71,4	36,9	62,0	2288,1	2,9	3,0	96,0
	33,5	33,5	15	172	140	32	71,4	36,9	61,9	2341	2,9	3,0	96,0
	37,0	37,0	15	172	141	31	71,4	34,9	63,5	2583,7	2,9	3,0	96,0
	37,7	37,7	15	172	140	32	71,4	35,9	63,7	2632,5	2,9	3,0	96,0
	38,4	38,4	15	174	142	32	71,4	35,7	64,0	2683,4	2,9	3,0	96,0
40,2	40,2	15	174	141	33	71,4	37,4	63,1	2811,3	2,9	3,0	96,0	

Tabela B.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração (Continuação)

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Tempo de operação entre limpeza (min)	Pressão da alimentação (kPa)	Pressão do permeado (kPa)	PTM (kPa)	Jp(T) L/(h.m ²)	PTM (20°C) (kPa)	Jp(20°C) L/(h.m ²)	Volume de permeado produzido (m ³)	Vazão de permeado (m ³ /h)	Vazão de água bruta (m ³ /h)	Recuperação %
Fase 1	42,6	42,6	15	172	140	32	71,4	35,3	64,8	2970,9	2,9	3,0	96,0
	43,4	43,4	15	172	139	33	71,4	36,6	64,5	3029	2,9	3,0	96,0
	44,2	44,2	15	173	140	33	71,4	36,5	64,6	3087,9	2,9	3,0	96,0
	45,0	45,0	15	173	139	34	71,4	38,0	63,8	3144,8	2,9	3,0	96,0
	45,8	45,8	15	173	140	33	71,4	37,0	63,7	3202	2,9	3,0	96,0
	48,3	48,3	15	172	139	33	71,4	36,5	64,6	3375,3	2,9	3,0	96,0
	49,2	49,2	15	173	141	32	71,4	35,7	64,0	3431,9	2,9	3,0	96,0
	50,0	50,0	15	172	139	33	71,4	36,4	64,8	3487,9	2,9	3,0	96,0
	51,6	51,6	15	172	140	32	71,4	36,4	62,8	3602,3	2,9	3,0	96,0
	54,1	54,1	15	172	140	32	71,4	37,6	60,8	3778	2,9	3,0	96,0
	55,0	55,0	15	172	140	32	71,4	36,9	61,9	3837,2	2,9	3,0	96,0
59,9	59,9	15	173	140	33	71,4	38,4	61,4	4183,7	2,9	3,0	96,0	
Fase 2.1	59,9	0,0	30	171	139	32	71,4	37,5	61,0	0	-	-	-
	60,8	0,9	30	171	138	33	71,4	38,5	61,3	60,5	2,9	3,0	98,0
	61,7	1,8	30	171	138	33	71,4	38,7	61,0	125,2	2,9	3,0	98,0
	62,7	2,7	30	171	137	34	71,4	40,3	60,3	191,5	2,9	3,0	98,0
	63,5	3,6	30	171	137	34	71,4	40,3	60,3	253,5	2,9	3,0	98,0
	66,2	6,3	30	172	136	36	71,4	43,1	59,7	445,4	2,9	3,0	98,0
Fase 2.2	66,3	0,0	15	160	123	37	83,3	44,6	69,1	0	-	-	-
	67,1	0,8	15	160	123	37	83,3	44,5	69,3	63,2	3,3	3,5	96,5

Tabela B.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração (Continuação)

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Tempo de operação entre limpeza (min)	Pressão da alimentação (kPa)	Pressão do permeado (kPa)	PTM (kPa)	Jp(T) L/(h.m ²)	PTM (20°C) (kPa)	Jp(20°C) L/(h.m ²)	Volume de permeado produzido (m ³)	Vazão de permeado (m ³ /h)	Vazão de água bruta (m ³ /h)	Recuperação %
Fase 2.2	67,9	1,6	15	160	122	38	83,3	45,6	69,5	129,7	3,3	3,4	96,5
	68,7	2,4	15	161	123	38	83,3	45,5	69,6	195,4	3,3	3,4	96,5
	69,6	3,3	15	161	122	39	83,3	46,9	69,3	262,3	3,3	3,4	96,5
	72,0	5,8	15	161	121	40	83,3	48,3	69,0	456,2	3,3	3,4	96,5
Fase 2.3	72,1	0,0	15	145	97	48	95,2	58,4	78,3	0	-	-	-
	72,9	0,8	15	147	94	53	95,2	64,5	78,3	74,6	3,8	3,9	97,0
	73,8	1,7	15	149	90	59	95,2	73,0	77,0	154,1	3,8	3,9	96,9
	74,5	2,5	15	159	71	88	95,2	104,8	80,0	220,4	3,7	3,8	96,9
	75,5	3,4	15	159	75	84	95,2	95,4	83,9	221,2	2,7	2,8	95,7
Fase 2.4	77,0	0,0	15	171	123	48	71,4	56,2	61,0	0	-	-	-
	77,8	0,8	15	174	134	40	71,4	46,9	61,0	105,2	5,4	5,5	97,8
	78,7	1,7	15	175	137	38	71,4	44,3	61,3	162,3	4,1	4,2	97,1
	79,5	2,5	15	173	137	36	71,4	41,5	62,0	216,3	3,7	3,8	96,8
	80,3	3,3	15	174	138	36	71,4	42,4	60,7	274,1	3,4	3,6	96,6
	83,0	6,0	15	171	139	32	71,4	39,7	57,6	454,5	3,2	3,3	96,4
	83,7	6,6	15	172	140	32	71,4	38,8	58,8	500,2	3,1	3,3	96,3
	84,4	7,4	15	174	141	33	71,4	39,0	60,4	551,8	3,1	3,2	96,3
	85,3	8,2	15	174	141	33	71,4	37,9	62,2	608,5	3,1	3,2	96,2
86,1	9,1	15	172	140	32	71,4	36,2	63,1	665,6	3,1	3,2	96,2	

Tabela B.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração (Continuação)

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Tempo de operação entre limpeza (min)	Pressão da alimentação (kPa)	Pressão do permeado (kPa)	PTM (kPa)	Jp(T) L/(h.m ²)	PTM (20°C) (kPa)	Jp(20°C) L/(h.m ²)	Volume de permeado produzido (m ³)	Vazão de permeado (m ³ /h)	Vazão de água bruta (m ³ /h)	Recuperação %
Fase 2.4	88,1	11,0	15	178	143	35	71,4	38,3	65,3	797,3	3,0	3,1	96,2
	90,8	13,7	15	175	142	33	71,4	36,2	65,1	987,1	3,0	3,1	96,2
	91,6	14,6	15	174	141	33	71,4	37,9	62,2	1043	3,0	3,1	96,1
	92,4	15,4	15	175	143	32	71,4	36,4	62,8	1099	3,0	3,1	96,1
	92,8	15,7	15	178	144	34	71,4	39,5	61,4	1271,4	3,4	3,5	96,6
	95,8	18,7	15	178	144	34	71,4	39,6	61,3	1329,2	3,0	3,1	96,1
	96,6	19,6	15	177	142	35	71,4	40,6	61,6	1384,8	3,0	3,1	96,1
	97,4	20,4	15	176	142	34	71,4	39,7	61,1	1442,2	2,9	3,1	96,1
	98,2	21,2	15	177	143	34	71,4	39,3	61,9	1498,2	2,9	3,1	96,1
	100,7	23,7	15	177	143	34	71,4	39,4	61,6	1670,1	2,9	3,1	96,1
Fase 2.5	101,6	0,0	15	175	141	34	71,4	39,3	61,7		-	-	-
	102,4	0,8	15	176	142	34	71,4	39,5	61,4	54,2	2,8	3,0	96,0
	103,2	1,6	15	176	142	34	71,4	39,3	61,9	111,9	2,9	3,0	96,0
	106,0	4,5	15	176	142	34	71,4	38,6	62,9	309	2,9	3,0	96,0
Fase 2.6	106,8	0,0	15	175	141	34	71,4	39,0	62,3	0	-	-	-
	107,6	0,8	15	175	141	34	71,4	39,2	62,0	57,7	2,9	3,0	96,0
	108,5	1,7	15	174	139	35	71,4	40,0	62,5	115,3	2,9	3,0	96,0
	109,3	2,5	15	174	138	36	71,4	41,0	62,8	171	2,9	3,0	96,0
	111,8	5,0	15	175	135	40	71,4	46,1	62,0	340,1	2,8	3,0	95,9

Tabela B.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração (Continuação)

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Tempo de operação entre limpeza (min)	Pressão da alimentação (kPa)	Pressão do permeado (kPa)	PTM (kPa)	J _p (T) L/(h.m ²)	PTM (20°C) (kPa)	J _p (20°C) L/(h.m ²)	Volume de permeado produzido (m ³)	Vazão de permeado (m ³ /h)	Vazão de água bruta (m ³ /h)	Recuperação %
Fase 3	114,3	0,0	15	184	147	37	71,4	41,8	63,2	0		-	-
	117,2	3,0	15	177	134	43	71,4	49,9	61,6	187,7	2,6	2,7	95,6
	118,0	3,7	15	177	132	45	71,4	50,6	63,5	235,8	2,6	2,8	95,6
	118,7	4,5	15	178	128	50	71,4	56,3	63,4	282,2	2,6	2,8	95,6
	119,5	5,2	15	178	127	51	71,4	58,7	62,0	329	2,6	2,8	95,6
	120,2	5,9	15	180	118	62	71,4	71,4	62,0	372,4	2,6	2,7	95,6
	121,2	7,0	15	187	96	91	-	104,8	-	432,6	2,6	2,7	95,6

Tabela B.2 – Dados de qualidade relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Temperatura (°C)	Viscosidade (cp)	Turbidez da água bruta (UT)	Turbidez do permeado (UT)	pH da água bruta	pH do permeado	Cloro residual (mg/L)
Fase 1	0,0	0,0	28,9	0,8	3,59	0,31	-	-	1,30
	0,6	0,6	26,4	0,8	2,67	0,21	-	-	0,50
	0,8	0,8	26,1	0,9	5,06	0,30	7,41	7,19	0,50
	1,0	1,0	26,2	0,9	5,13	0,14	8,23	8,22	0,80
	1,6	1,6	25,7	0,9	6,11	0,14	8,34	8,51	0,50
	2,5	2,5	26,9	0,8	3,41	0,27	8,27	8,55	0,50
	2,7	2,7	26,5	0,8	3,42	0,33	8,50	8,62	0,30
	3,4	3,4	25,4	0,9	6,02	0,17	7,48	7,20	0,10
	4,6	4,6	25,0	0,9	7,60	0,38	7,63	7,44	0,05
	5,5	5,5	24,9	0,9	5,84	0,44	7,62	7,66	0,05
	7,9	7,9	27,1	0,8	7,83	0,18	8,21	8,10	0,10
	8,7	8,7	27,2	0,8	4,39	0,63	7,93	8,01	0,05
	9,5	9,5	26,3	0,9	6,77	0,13	7,82	7,88	0,05
	10,3	10,3	26,2	0,9	5,64	0,29	7,54	7,68	0,05
	11,1	11,1	26,3	0,9	5,02	0,29	8,16	7,44	0,10
	13,7	13,7	25,9	0,9	11,00	0,23	7,09	7,14	0,05
	14,5	14,5	26,1	0,9	4,92	0,44	7,87	7,90	0,05
	15,3	15,3	25,9	0,9	5,20	0,12	7,19	7,56	<0,05
	16,1	16,1	24,8	0,9	5,57	0,33	7,34	7,32	0,05
	16,9	16,9	25,0	0,9	5,89	0,33	7,38	7,60	<0,05
19,4	19,4	25,6	0,9	8,59	0,21	7,10	7,20	0,05	
20,2	20,2	25,5	0,9	5,80	0,14	7,17	7,24	0,05	
21,0	21,0	25,4	0,9	5,77	0,23	7,37	8,09	0,05	
21,8	21,8	25,8	0,9	5,25	0,12	7,47	8,20	0,05	
Fase 1	22,9	22,9	28,2	0,8	5,90	0,37	8,09	8,18	0,05
	25,2	25,2	25,3	0,9	3,72	0,17	7,26	7,98	0,05
	26,0	26,0	25,7	0,9	6,36	0,13	7,34	7,49	0,05
	26,8	26,8	25,4	0,9	7,89	0,15	7,10	7,22	0,05
	27,6	27,6	25,6	0,9	6,73	0,37	7,61	7,60	0,05
	28,5	28,5	25,1	0,9	7,66	0,14	7,59	7,65	0,05
	31,0	31,0	25,7	0,9	6,09	0,19	7,11	7,31	<0,05
	31,8	31,8	25,5	0,9	6,75	0,22	7,08	7,15	0,05
	32,7	32,7	25,7	0,9	6,72	0,29	7,87	7,19	0,05
	33,5	33,5	25,8	0,9	5,08	0,22	7,09	7,16	0,05

Tabela B.2 – Dados de qualidade relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração – continuação

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Temperatura (°C)	Viscosidade (cp)	Turbidez da água bruta (UT)	Turbidez do permeado (UT)	pH da água bruta	pH do permeado	Cloro residual (mg/L)
Fase 1	37,0	37,0	24,7	0,9	7,61	0,31	7,81	8,02	<0,05
	37,7	37,7	24,6	0,9	4,38	0,33	7,86	7,94	<0,05
	38,4	38,4	24,4	0,9	4,00	0,45	7,58	7,97	<0,05
	40,2	40,2	25,0	0,9	3,74	0,22	7,79	7,87	0,10
	42,6	42,6	23,9	0,9	5,30	0,18	7,28	7,62	0,05
	43,4	43,4	24,1	0,9	5,07	0,16	7,32	7,35	0,05
	44,2	44,2	24,0	0,9	12,55	0,13	7,07	7,49	0,05
	45,0	45,0	24,5	0,9	12,50	0,37	7,39	7,42	0,05
	45,8	45,8	24,6	0,9	7,52	0,53	7,31	7,37	0,05
	48,3	48,3	24,0	0,9	9,77	0,30	7,37	7,48	0,05
	49,2	49,2	24,4	0,9	6,43	0,40	7,50	7,65	0,05
	50,0	50,0	23,9	0,9	7,38	0,32	7,47	7,43	<0,05
	51,6	51,6	25,2	0,9	6,61	0,26	7,14	7,72	<0,05
	54,1	54,1	26,5	0,8	4,56	0,38	7,10	7,13	<0,05
	55,0	55,0	25,8	0,9	5,71	0,46	7,14	7,48	<0,05
59,9	59,9	26,1	0,9	8,95	0,32	7,35	8,04	<0,05	
Fase 2.1	59,9	0,0	26,4	0,8	4,73	0,68	7,15	7,16	0,05
	60,8	0,9	26,2	0,9	4,30	0,41	7,17	7,33	<0,05
	61,7	1,8	26,4	0,8	5,38	0,63	7,19	7,58	0,05
	62,7	2,7	26,9	0,8	5,75	0,39	7,63	7,83	<0,05
	63,5	3,6	26,9	0,8	4,98	0,22	7,34	7,57	<0,05
	66,2	6,3	27,3	0,8	3,61	0,40	7,36	7,93	<0,05
Fase 2.2	66,3	0,0	27,6	0,8	3,56	0,48	7,32	7,41	<0,05
	67,1	0,8	27,5	0,8	6,80	0,34	7,37	7,84	<0,05
	67,9	1,6	27,4	0,8	7,65	0,35	7,36	7,44	<0,05
	68,7	2,4	27,3	0,8	5,01	0,61	7,36	7,66	<0,05
	69,6	3,3	27,5	0,8	6,46	0,60	7,29	7,41	0,05
	72,0	5,8	27,7	0,8	6,99	0,82	7,29	7,86	<0,05
Fase 2.3	72,1	0,0	28,0	0,8	4,24	0,58	7,57	7,88	0,05
	72,9	0,8	28,0	0,8	7,28	0,58	7,33	8,09	<0,05
	73,8	1,7	28,7	0,8	7,36	0,89	7,92	8,04	<0,05
	74,5	2,5	27,1	0,8	6,90	0,54	7,18	7,54	0,05
	75,5	3,4	25,1	0,9	9,05	0,70	7,08	7,09	<0,05

Tabela B.2 – Dados de qualidade relativos aos experimentos com a membrana de ultrafiltração

– continuação

Fase	Tempo total de operação (dias)	Tempo de operação por Fase	Temperatura (°C)	Viscosidade (cp)	Turbidez da água bruta (UT)	Turbidez do permeado (UT)	pH da água bruta	pH do permeado	Cloro residual (mg/L)
Fase 2.4	77,0	0,0	26,4	0,8	10,70	0,70	7,52	7,91	0,05
	77,8	0,8	26,4	0,8	6,99	0,29	7,94	8,03	0,05
	78,7	1,7	26,2	0,9	6,26	0,31	7,90	8,08	0,05
	79,5	2,5	25,7	0,9	8,79	0,51	7,43	7,70	0,05
	80,3	3,3	26,6	0,8	6,98	1,04	7,57	7,56	0,05
	83,0	6,0	28,8	0,8	6,47	1,28	8,20	8,13	0,05
	83,7	6,6	27,9	0,8	3,10	0,32	7,47	7,60	0,05
	84,4	7,4	26,8	0,8	4,61	0,65	7,16	7,30	0,05
Fase 2.4	85,3	8,2	25,6	0,9	4,73	0,63	6,82	6,98	<0,05
	86,1	9,1	25,0	0,9	4,47	0,59	6,69	6,90	0,05
	88,1	11,0	23,6	0,9	4,29	0,64	7,51	7,70	0,05
	90,8	13,7	23,7	0,9	8,77	0,60	7,28	7,53	<0,05
	91,6	14,6	25,6	0,9	4,35	0,72	7,02	7,14	0,05
	92,4	15,4	25,2	0,9	2,99	0,68	7,75	7,14	<0,05
	92,8	15,7	26,1	0,9	3,66	0,69	7,08	7,07	<0,05
	95,8	18,7	26,2	0,9	3,37	0,34	7,19	7,60	<0,05
	96,6	19,6	26,0	0,9	3,55	0,40	7,26	7,48	<0,05
	97,4	20,4	26,3	0,9	3,64	0,18	7,38	7,72	<0,05
	98,2	21,2	25,8	0,9	3,69	0,26	7,01	7,47	<0,05
	100,7	23,7	26,0	0,9	2,87	0,28	7,32	7,70	<0,05
Fase 2.5	101,6	0,0	25,9	0,9	2,85	0,31	7,78	8,17	<0,05
	102,4	0,8	26,1	0,9	2,65	0,22	7,03	7,44	<0,05
	103,2	1,6	25,8	0,9	2,88	0,58	7,25	7,28	<0,05
	106,0	4,5	25,1	0,9	2,57	0,20	7,63	7,66	<0,05
Fase 2.6	106,8	0,0	25,5	0,9	3,45	0,18	7,53	7,63	0,00
	107,6	0,8	25,7	0,9	4,70	0,26	7,52	7,29	0,00
	108,5	1,7	25,4	0,9	6,51	0,20	6,81	7,00	0,00
	109,3	2,5	25,2	0,9	5,14	0,35	7,19	7,32	0,00
	111,8	5,0	25,7	0,9	3,50	0,68	7,43	7,49	0,00
Fase 3	114,3	0,0	24,9	0,9	2,98	0,21	7,44	7,63	0,00
	117,2	3,0	26,0	0,9	5,44	0,19	7,28	7,83	0,00
	118,0	3,7	24,7	0,9	3,61	0,23	7,04	7,45	0,00
	118,7	4,5	24,8	0,9	3,70	0,40	7,21	7,20	0,00
	119,5	5,2	25,7	0,9	2,48	0,40	7,77	7,49	0,00
	120,2	5,9	25,7	0,9	3,55	0,74	6,91	6,99	0,00
	121,2	7,0	25,7	0,9	4,20	0,30	6,79	6,90	0,00

Tabela B.3 – Experimento com bisfenol-A e membrana de UF

Tempo de operação (horas)	Experimento UF-1			Experimento UF-2			Experimento UF-3		
	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado µg/L	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)
0,30	415,6	259,8	319,0	451,9	478,4	470,0	396,6	203,3	449,7
2,00	225,7	243,0	335,0	406,0	328,7	433,4	393,5	80,5	473,2
6,00	521,1	234,0	363,6	413,3	340,7	445,6	424,6	134,4	438,2

Tabela B.4 – Experimento com bisfenol-A e membrana de OI, experimento OI-1

Tempo de operação (horas)	Experimento OI-1				
	Água Bruta (µg/L)	Concentrado da membrana A (µg/L)	Concentrado da membrana B (µg/L)	Permeado da membrana A (µg/L)	Permeado da membrana B (µg/L)
0	469,5	-	-	-	-
1	468,5	552,6	523,4	<LD0	<LD0
2	467,5	482,0	531,1	<LD0	<LD0
4	468,6	489,0	530,7	<LD0	<LD0
6	486,0	487,9	514,2	<LD0	<LD0
8	484,9	481,8	513,1	<LD0	<LD0
20	481,1	508,1	491,9	<LD0	<LD0
24	467,8	519,1	529,8	<LD0	<LD0
27	497,3	497,0	478,4	<LD0	<LD0
29	475,7	504,8	517,6	<LD0	<LD0
48	469,9	511,5	512,8	<LD0	<LD0

OI – Osmose inversa; LD – Limite de detecção

Tabela B.5 – Experimento com bisfenol-A e membrana de OI, experimento OI-2

Tempo de operação (horas)	Experimento OI-2				
	Água Bruta (µg/L)	Concentrado da membrana A (µg/L)	Concentrado da membrana B (µg/L)	Permeado da membrana A (µg/L)	Permeado da membrana B (µg/L)
0	489,2	-	-	-	-
1	472,3	504,7	520,4	<LD	<LD
2	475,9	495,6	547,8	<LD	<LD
4	475,5	513,8	530,1	<LD	<LD
6	488,1	527,1	537,9	<LD	<LD
8	484,0	512,9	474,5	<LD	<LD
20	500,0	498,2	537,9	<LD	<LD
24	436,9	493,8	521,5	<LD	<LD
27	469,9	508,0	518,6	<LD	<LD
29	464,4	510,0	498,1	<LD	<LD
48	453,1	504,8	507,7	<LD	<LD
OI – Osmose inversa; LD – Limite de detecção					

Tabela B.6 – Experimento com bisfenol-A e membrana de OI, experimento OI-3

Tempo de operação (horas)	Experimento OI-3				
	Água Bruta (µg/L)	Concentrado da membrana A (µg/L)	Concentrado da membrana B (µg/L)	Permeado da membrana A (µg/L)	Permeado da membrana B (µg/L)
0	491,3	-	-	-	-
1	494,8	515,4	550,2	<LD	<LD
2	473,6	472,7	525,8	<LD	<LD
4	496,7	510,1	543,9	<LD	<LD
6	490,3	509,6	550,3	<LD	<LD
8	474,4	516,1	557,8	<LD	<LD
20	452,3	496,9	551,2	<LD	<LD
24	472,2	503,7	519,0	<LD	<LD
27	491,8	497,2	541,8	<LD	<LD
29	486,9	499,6	537,1	<LD	<LD
48	486,6	518,2	517,8	<LD	<LD
OI – Osmose inversa; LD – Limite de detecção					

**APÊNDICE C - DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS DO
GRUPO II**

Tabela C.1 – Caracterização da água bruta da ETA Brasília

Parâmetros	Número de Dados	Mínimo	Máximo	Médio	Desvio padrão
Temperatura °C	52	21	25	22,4	0,7
Turbidez (UT)	209	1,7	6,7	2,8	0,7
pH	209	6	7,2	6,6	0,2
Cor aparente (uH)	208	1	20	8,6	2
Coliformes Totais (NMP/100mL)	18	547,5	> 2419,6	-	-
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	18	<1	290,9	-	-
Condutividade (µS/cm)	11	5,1	11,6	8,8	1,8
Cloreto (mg/L)	18	0,1	1,5	0,3	0,3
Fluoreto (mg/L)	12	<0,1	0,1	-	-
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	11	3,0	24,7	7,1	5,9
Sólidos em suspensão (mg/L)	6	1,2	5,2	3,5	1,6
Ferro total (mg/L)	15	0,09	0,5	0,2	0,1
Fósforo total (mg/L)	11	<0,02	<0,02	-	-
Amônia (mg/L)	19	<0,206	<0,206	-	-
Nitrito (mg/L)	12	<0,1	<0,1	-	-
Nitrato (mg/L)	12	<0,1	0,123	-	-
Nitrogênio total (mg/L)	10	0,1	0,5	0,2	0,1
Sulfato (mg/L)	9	<0,1	0,2	-	-

Tabela C.2 – Caracterização da água bruta da ETA Brasília

Parâmetros	Número de Dados	Resultado		
Alumínio dissolvido (mg/L)	2	0,02		0,1
Antimônio (mg/L)	2	<0,0025		0,013
Bário (mg/L)	3	<0,01	<0,01	0,01
Cádmio (mg/L)	3	<0,0005	0,001	<0,0005
Chumbo (mg/L)	2	0,005		0,01
Cobre dissolvido (mg/L)	2	<0,005		0,006
Berílio (mg/L)	2	<0,002		<0,002
Boro (mg/L)	2	<0,1		< 1,0
Cobalto (mg/L)	2	<0,025		<0,025
Cromo (mg/L)	3	<0,025	<0,025	<0,025
Lítio (mg/L)	2	<0,025		<0,025
Manganês (mg/L)	3	<0,05	<0,05	<0,05
Níquel (mg/L)	2	<0,0125		<0,0125
Prata (mg/L)	2	<0,005		<0,005
Selênio (mg/L)	1	0,006		
Vanádio (mg/L)	2	<0,01		< 1,0
Zinco (mg/L)	3	<0,05	<0,05	<0,05
Benzeno C ₆ H ₆ (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
Tolueno (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
Etilbenzeno (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
Xileno (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
Estireno (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
Triclorobenzeno (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
EndossuT (ug/L)	2	<0,028		<0,028
Atrazina (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
Trifu (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
Hexaclorobenzeno HCB (ug/L)	2	<0,0033		<0,0033
TriClEt (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
1,2Diclorobenzeno (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
2,4,6-Tr (ug/L)	1	<1,0		
Tetracloroeto de carbono CCl ₄ (ug/L)	2	<1,0		< 1,0
TetraCl (ug/L)	2	< 1,0		< 1,0

Tabela C.3 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF270

Experimento	Tempo de operação (horas)	Pressão Água Bruta (bar)	Pressão Concentrado (bar)	Pressão Permeado (bar)	Vazão Água Bruta (L/h)	Vazão Concentrado (L/h)	Vazão Permeado (L/h)	Jp(T) L/(h.m2)	PTM (bar) - Sem pressão osmótica	Recuperação %
NF270-0	0	8,0	7,2	0,1	500,4	467,4	33,0	12,7	7,5	6,6
	1	8,0	7,2	0,1	498,6	471,6	27,0	10,4	7,5	5,4
	2	8,1	7,3	0,1	504,0	477,6	26,4	10,2	7,6	5,2
	4	8,1	7,3	0,1	493,8	468,0	25,8	9,9	7,6	5,2
	6	8,1	7,3	0,1	494,4	469,2	25,2	9,7	7,6	5,1
	8	8,1	7,3	0,1	496,2	471,0	25,2	9,7	7,6	5,1
	12	8,2	7,4	0,1	492,9	468,0	24,9	9,6	7,7	5,1
	24	8,2	7,4	0,1	492,0	468,0	24,0	9,2	7,7	4,9
	26	8,1	7,3	0,1	493,2	469,2	24,0	9,2	7,6	4,9
	30	8,1	7,3	0,1	498,6	475,2	23,4	9,0	7,6	4,7
	36	8,1	7,3	0,1	493,2	469,2	24,0	9,2	7,6	4,9
48	8,1	7,3	0,1	492,6	469,2	23,4	9,0	7,6	4,8	
NF270-1	0	8,0	7,1	0,1	492,0	466,8	25,2	9,7	7,4	5,1
	1	8,0	7,1	0,1	493,5	468,0	25,5	9,8	7,4	5,2
	2	8,0	7,1	0,1	493,2	468,6	24,6	9,5	7,4	5,0
	4	8,0	7,1	0,1	491,4	467,4	24,0	9,2	7,4	4,9
	6	8,0	7,1	0,1	489,6	465,6	24,0	9,2	7,5	4,9
	8	8,0	7,1	0,1	491,4	467,4	24,0	9,2	7,5	4,9
	12	8,0	7,1	0,1	491,4	467,4	24,0	9,2	7,4	4,9
	24	8,0	7,1	0,1	486,9	463,8	23,1	8,9	7,5	4,7
	26	8,0	7,1	0,1	486,9	463,8	23,1	8,9	7,4	4,7
	30	8,0	7,1	0,1	486,7	463,8	22,9	8,8	7,4	4,7
	36	8,0	7,1	0,1	490,9	468,0	22,9	8,8	7,5	4,7
48	8,0	7,1	0,1	486,7	464,4	22,3	8,6	7,5	4,6	

Tabela C.3 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF270 (Continuação)

NF270-2	0	8,0	7,0	0,1	492,6	469,2	23,4	9,0	7,4	4,8
	1	8,0	7,0	0,1	490,2	468,0	22,2	8,5	7,4	4,5
	2	8,0	7,0	0,1	490,2	468,0	22,2	8,5	7,4	4,5
	4	8,0	7,0	0,1	488,7	466,8	21,9	8,4	7,4	4,5
	6	8,0	7,0	0,1	488,4	466,8	21,6	8,3	7,4	4,4
	8	8,0	7,0	0,1	488,4	466,8	21,6	8,3	7,4	4,4
	12	8,0	7,0	0,1	489,3	467,4	21,9	8,4	7,4	4,5
	24	8,0	7,0	0,1	487,8	466,8	21,0	8,1	7,4	4,3
	26	8,0	7,0	0,1	488,4	466,8	21,6	8,3	7,4	4,4
	30	8,0	7,0	0,1	485,7	464,4	21,3	8,2	7,4	4,4
	36	8,0	7,0	0,1	486,6	465,0	21,6	8,3	7,4	4,4
	48	8,0	7,0	0,1	482,7	462,0	20,7	8,0	7,4	4,3
NF270-3	0	8,0	7,0	0,1	487,8	468,0	19,8	7,6	7,4	4,1
	1	8,0	7,0	0,1	487,2	467,7	19,5	7,5	7,4	4,0
	2	8,0	7,0	0,1	488,4	469,2	19,2	7,4	7,4	3,9
	4	8,0	6,9	0,1	487,5	468,0	19,5	7,5	7,3	4,0
	6	8,1	6,9	0,1	485,5	466,2	19,3	7,4	7,4	4,0
	8	8,1	6,9	0,1	486,6	466,8	19,8	7,6	7,4	4,1
	12	8,1	6,9	0,1	485,1	465,6	19,5	7,5	7,4	4,0
	24	8,1	6,9	0,1	482,4	463,2	19,2	7,4	7,4	4,0
	26	8,0	6,8	0,1	483,0	463,8	19,2	7,4	7,3	4,0
	30	8,0	6,8	0,1	482,4	463,2	19,2	7,4	7,3	4,0
	36	8,0	6,8	0,1	482,4	463,2	19,2	7,4	7,3	4,0
	48	8,1	6,8	0,1	482,1	463,5	18,6	7,2	7,3	3,9

Tabela C.4 – Experimento com bisfenol-A e membrana de nanofiltração NF270

Tempo de operação (horas)	Experimento NF270-1			Experimento NF270-2			Experimento NF270-3		
	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado µg/L	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)
0	481,4	485,1	237,4	468,7	489,6	246,1	489,2	485,7	222,4
1	478,9	475,1	244,4	471,1	474,1	249,1	492,1	489,1	246,6
2	480,3	484,6	248,1	475,1	479,3	244,0	495,7	492,9	243,1
4	477,3	482,6	260,2	469,8	477,1	247,5	441,3	485,8	249,6
6	471,9	488,2	247,9	448,8	479,3	247,3	497,3	491,6	253,3
8	461,2	476,1	262,1	472,5	478,8	251,2	495,8	489,3	255,4
12	476,9	478,8	250,9	471,1	488	242,8	495,3	492,8	247,7
24	462,9	480,3	251,4	467,9	471	248,6	479,7	491,9	249,2
28	458,9	469,1	249,8	466,5	470,5	247,1	469,2	486,8	251,9
30	454,3	476,7	254,1	462,4	467,5	245,3	475	484,4	256
36	469,3	473,5	254	470	473,1	231,6	483,4	496,9	251,6
48	460,3	463,4	247,2	482	467,9	243,4	481,6	495	256,4

**APÊNDICE D - DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS DO
GRUPO III**

Tabela D.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90

	Tempo de operação (horas)	Pressão da Água Bruta (bar)	Pressão do Concentrado (bar)	Pressão do Permeado (bar)	Vazão da Água Bruta (L/h)	Vazão do Concentrado (L/h)	Vazão do Permeado (L/h)	Jp(T)- (L/h*m2)	Jp(25)- (L/h*m2)	M(25°C) (L/h.m ² .bar)	PTM (bar) (ΔP)	PTM (bar) (ΔP-Δπ)	PTM (25°)	Recuperação %
NF90-0	0,0	8,0	7,4	0,1	476,4	378,6	97,8	37,6	30,5	4,0	7,6	7,6	6,1	20,5
	1,0	8,0	7,4	0,1	480,6	376,8	103,8	39,9	32,4	4,3	7,6	7,6	6,1	21,6
	2,0	8,0	7,4	0,1	481,2	376,8	104,4	40,2	33,4	4,4	7,5	7,5	6,3	21,7
	4,0	8,0	7,4	0,1	477,3	371,1	106,2	40,8	34,4	4,6	7,5	7,5	6,3	22,3
	6,0	8,0	7,3	0,1	476,1	369,9	106,2	40,8	35,0	4,7	7,5	7,5	6,4	22,3
	8,0	8,0	7,3	0,1	476,4	369,6	106,8	41,1	35,3	4,7	7,5	7,5	6,4	22,4
	12,0	8,0	7,3	0,1	480,0	373,2	106,8	41,1	35,8	4,8	7,5	7,5	6,5	22,3
	24,0	7,9	7,3	0,1	476,4	369	107,4	41,3	36,6	4,9	7,4	7,4	6,6	22,5
	25,0	7,9	7,3	0,1	475,8	369	106,8	41,1	36,4	4,9	7,4	7,4	6,6	22,4
	28,0	7,9	7,3	0,1	475,8	368,4	107,4	41,3	36,9	5,0	7,4	7,4	6,6	22,6
	30,0	7,9	7,3	0,1	480,0	369	111	42,7	38,5	5,2	7,4	7,4	6,7	23,1
	33,0	7,8	7,1	0,1	476,4	368,4	108	41,5	37,5	5,1	7,3	7,3	6,6	22,7
	36,0	7,8	7,2	0,1	475,2	367,2	108	41,5	37,5	5,1	7,3	7,3	6,6	22,7
	47,0	7,8	7,2	0,1	474,9	367,5	107,4	41,3	36,9	5,0	7,4	7,4	6,6	22,6
	48,0	7,8	7,2	0,1	474,9	368,1	106,8	41,1	36,4	4,9	7,4	7,4	6,5	22,5
	49,0	7,8	7,2	0,1	475,5	368,7	106,8	41,1	36,4	5,0	7,3	7,3	6,5	22,5
	50,0	7,8	7,2	0,1	475,2	369	106,2	40,8	36,2	4,9	7,3	7,3	6,5	22,3
51,0	7,8	7,2	0,1	476,4	369,6	106,8	41,1	36,7	5,0	7,4	7,4	6,6	22,4	
54,0	7,8	7,2	0,1	475,8	369,0	106,8	41,1	36,7	5,0	7,4	7,4	6,6	22,4	

Tabela D.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90(Continuação)

	Tempo de operação (horas)	Pressão da Água Bruta (bar)	Pressão do Concentrado (bar)	Pressão do Permeado (bar)	Vazão da Água Bruta (L/h)	Vazão do Concentrado (L/h)	Vazão do Permeado (L/h)	Jp(T)- (L/h*m ²)	Jp(25)- (L/h*m ²)	M(25°C) (L/h.m ² .bar)	PTM (bar) (ΔP)	PTM (bar) (ΔP-Δπ)	PTM (25°)	Recuperação %
NF90-1	0,0	8,0	7,4	0,1	476,1	374,1	102	39,2	31,9	4,2	7,5	7,5	6,1	21,4
	1,0	7,9	7,3	0,1	475,8	373,8	102	39,2	31,3	4,2	7,5	7,5	6,0	21,4
	2,0	7,9	7,3	0,1	475,5	374,1	101,4	39,0	31,7	4,3	7,4	7,4	6,0	21,3
	4,0	8,0	7,3	0,1	475,8	373,8	102	39,2	33,0	4,4	7,5	7,5	6,3	21,4
	6,0	8,0	7,4	0,1	473,4	369	104,4	40,2	33,8	4,5	7,6	7,5	6,3	22,1
	8,0	8,0	7,4	0,1	472,2	366	106,2	40,8	35,0	4,6	7,5	7,5	6,5	22,5
	12,0	8,0	7,4	0,1	471,6	366	105,6	40,6	34,8	4,6	7,5	7,5	6,5	22,4
	24,0	8,0	7,3	0,1	468,6	363,6	105	40,4	35,2	4,7	7,5	7,5	6,5	22,4
	28,0	7,9	7,3	0,1	473,4	367,2	106,2	40,8	36,8	4,9	7,5	7,4	6,7	22,4
	30,0	8,0	7,4	0,1	468,0	358,2	109,8	42,2	38,1	5,0	7,5	7,5	6,8	23,5
	36,0	8,0	7,4	0,1	467,7	357,6	110,1	42,3	38,2	5,1	7,5	7,5	6,8	23,5
	48,0	8,0	7,4	0,1	467,4	359,4	108	41,5	36,8	4,9	7,5	7,5	6,7	23,1
49,0	8,0	7,4	0,1	466,2	357,6	108,6	41,8	37,7	5,0	7,6	7,6	6,8	23,3	
NF90-2	0,0	8,0	7,4	0,1	468,9	360,9	108	41,5	34,9	4,6	7,6	7,6	6,4	23,0
	1,0	8,0	7,4	0,1	466,8	360	106,8	41,1	34,6	4,6	7,6	7,6	6,4	22,9
	2,0	8,0	7,4	0,1	466,8	360,6	106,2	40,8	35,0	4,6	7,6	7,6	6,5	22,8
	4,0	8,0	7,4	0,1	465,0	358,8	106,2	40,8	35,6	4,7	7,6	7,5	6,6	22,8
	6,0	8,0	7,4	0,1	466,8	360,6	106,2	40,8	36,2	4,8	7,5	7,5	6,7	22,8
	8,0	8,0	7,4	0,1	465,0	357,6	107,4	41,3	37,3	4,9	7,6	7,5	6,8	23,1
	12,0	8,0	7,4	0,1	463,8	356,4	107,4	41,3	37,3	4,9	7,5	7,5	6,8	23,2
	24,0	8,0	7,4	0,1	461,4	355,8	105,6	40,6	36,0	4,8	7,5	7,5	6,7	22,9
	28,0	8,0	7,4	0,1	461,4	355,2	106,2	40,8	36,8	4,9	7,5	7,5	6,8	23,0
	30,0	8,0	7,4	0,1	462,0	355,2	106,8	41,1	38,4	5,1	7,5	7,5	7,0	23,1
	36,0	8,0	7,4	0,1	462,6	355,2	107,4	41,3	38,6	5,1	7,5	7,5	7,0	23,2
48,0	7,9	7,3	0,1	460,2	355,2	105	40,4	37,1	5,0	7,5	7,5	6,9	22,8	

Tabela D.1 – Dados operacionais relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90(Continuação)

	Tempo de operação (horas)	Pressão da Água Bruta (bar)	Pressão do Concentrado (bar)	Pressão do Permeado (bar)	Vazão da Água Bruta (L/h)	Vazão do Concentrado (L/h)	Vazão do Permeado (L/h)	Jp(T)- (L/h*m2)	Jp(25)- (L/h*m2)	M(25°C) (L/h.m ² .bar)	PTM (bar) (ΔP)	PTM (bar) (ΔP-Δπ)	PTM (25°)	Recuperação %
NF90-3	0,0	8,0	7,4	0,1	465,0	369,6	95,4	36,7	29,3	3,9	7,6	7,5	6,0	20,5
	1,0	8,0	7,3	0,1	466,8	372	94,8	36,5	29,1	3,9	7,5	7,5	6,0	20,3
	2,0	8,0	7,3	0,1	464,4	369,6	94,8	36,5	29,6	4,0	7,5	7,5	6,1	20,4
	4,0	8,0	7,4	0,1	462,0	365,4	96,6	37,2	30,7	4,1	7,5	7,5	6,2	20,9
	6,0	8,0	7,4	0,1	462,6	365,4	97,2	37,4	31,4	4,2	7,5	7,5	6,3	21,0
	8,0	8,0	7,4	0,1	463,2	365,4	97,8	37,6	31,9	4,2	7,6	7,5	6,4	21,1
	12,0	8,0	7,3	0,1	461,4	363,6	97,8	37,6	31,9	4,2	7,5	7,5	6,4	21,2
	23,0	8,0	7,3	0,1	459,9	362,4	97,5	37,5	32,7	4,4	7,5	7,5	6,5	21,2
	24,0	7,9	7,2	0,1	459,9	362,1	97,8	37,6	32,8	4,4	7,4	7,4	6,5	21,3
	28,0	7,9	7,2	0,1	457,2	359,4	97,8	37,6	33,9	4,6	7,4	7,4	6,7	21,4
	30,0	7,8	7,2	0,1	458,4	360	98,4	37,8	34,1	4,7	7,3	7,3	6,6	21,5
	36,0	7,8	7,1	0,1	455,7	357	98,7	38,0	34,2	4,7	7,3	7,3	6,6	21,7
48,0	7,8	7,1	0,1	459,0	360,6	98,4	37,8	34,7	4,8	7,3	7,3	6,7	21,4	
NF90-4	0,0	8,0	7,4	0,1	459,6	365,4	94,2	36,2	29,4	3,9	7,6	7,6	6,2	20,5
	1,0	8,0	7,4	0,1	459,0	364,8	94,2	36,2	29,9	4,0	7,5	7,5	6,2	20,5
	2,0	8,0	7,3	0,1	459,6	365,4	94,2	36,2	30,5	4,1	7,5	7,5	6,3	20,5
	4,0	7,9	7,3	0,1	460,2	365,4	94,8	36,5	30,7	4,1	7,5	7,5	6,3	20,6
	6,0	7,9	7,3	0,1	459,0	363,6	95,4	36,7	31,6	4,2	7,5	7,4	6,4	20,8
	8,0	7,9	7,3	0,1	459,6	363,6	96	36,9	32,2	4,3	7,4	7,4	6,5	20,9
	12,0	7,9	7,2	0,1	456,0	360	96	36,9	32,2	4,4	7,4	7,4	6,4	21,1
	24,0	7,8	7,2	0,1	456,0	360	96	36,9	32,5	4,4	7,4	7,4	6,5	21,1
	28,0	7,7	7,1	0,1	455,4	360	95,4	36,7	32,9	4,5	7,3	7,3	6,5	20,9
	30,0	7,7	7,1	0,1	454,8	358,8	96	36,9	34,1	4,7	7,2	7,2	6,7	21,1
	36,0	7,7	7,1	0,1	456,6	359,4	97,2	37,4	34,3	4,7	7,2	7,2	6,6	21,3
48,0	7,7	7,1	0,1	453,6	357,6	96	36,9	33,3	4,6	7,2	7,2	6,5	21,2	

Tabela D.2 – Dados de qualidade relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90

Experimento	Tempo de operação (horas)	Temperatura (°C)	Sólidos Totais Dissolvidos			pH da Água Bruta	pH do Concentrado	pH do Permeado	Absorbância		
			Água Bruta (mg/L)	Concentrado (mg/L)	Permeado (mg/L)				Água Bruta (nm/m)	Concentrado (nm/m)	Permeado (nm/m)
NF90-0	0,0	19,0	3,7	5,0	0,3	-	-	-	-	-	-
	1,0	19,0	3,7	4,8	0,2	7,1	7,1	8,5	-	-	-
	2,0	19,7	3,7	4,8	0,1	7,7	7,4	8,1	-	-	-
	4,0	20,0	3,8	5,0	0,0	7,0	6,8	8,3	-	-	-
	6,0	20,5	3,8	4,8	0,0	-	-	-	-	-	-
	8,0	20,6	3,8	5,0	0,0	-	-	-	-	-	-
	12,0	21,0	3,8	5,0	0,0	8,4	7,8	9,2	-	-	-
	24,0	21,5	4,0	5,0	0,0	6,9	6,8	7,0	-	-	-
	25,0	21,5	3,9	5,1	0,0	7,0	6,8	8,5	-	-	-
	28,0	21,7	3,9	5,1	0,0	7,2	6,8	6,9	-	-	-
	30,0	22,0	4,0	5,3	0,0	7,1	7,9	8,2	-	-	-
	33,0	22,0	4,0	6,0	0,0	6,7	7,7	8,2	-	-	-
	36,0	22,0	4,0	5,2	0,0	7,6	7,3	7,5	-	-	-
	47,0	21,7	4,2	5,2	0,0	8,1	7,8	9,1	-	-	-
	48,0	21,5	4,1	5,8	0,0	7,8	7,8	8,2	-	-	-
	49,0	21,5	4,3	5,2	0,0	7,2	6,9	8,4	-	-	-
	50,0	21,5	4,2	5,2	0,0	7,6	7,8	7,6	-	-	-
51,0	21,7	4,1	5,2	0,0	7,4	7,2	8,0	-	-	-	
54,0	21,7	4,2	5,4	0,0	7,6	7,7	7,1	-	-	-	

Tabela D.2 – Dados de qualidade relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90 (Continuação)

Experimento	Tempo de operação (horas)	Temperatura (°C)	Sólidos Totais Dissolvidos			pH da Água Bruta	pH do Concentrado	pH do Permeado	Absorbância		
			Água Bruta (mg/L)	Concentrado (mg/L)	Permeado (mg/L)				Água Bruta (nm/m)	Concentrado (nm/m)	Permeado (nm/m)
NF90-1	0,0	19,0	3,6	7,4	0,0	7,1	7,9	7,6	1,6	2,9	0,1
	1,0	18,5	3,5	4,6	0,0	6,6	6,7	7,3	1,9	1,7	0,2
	2,0	19,0	3,6	4,5	0,0	6,6	7,4	6,6	1,1	1,8	0,0
	4,0	20,0	3,6	4,6	0,0	6,7	7,8	6,2	1,3	2,0	0,1
	6,0	20,0	3,6	4,8	0,0	6,8	6,9	7,7	1,1	1,7	0,3
	8,0	20,5	3,6	4,7	0,0	7,3	6,8	6,5	0,8	1,0	0,1
	12,0	20,5	3,7	4,7	0,0	6,7	7,5	8,3	0,9	1,1	0,0
	24,0	21,0	3,8	4,8	0,0	7,7	7,6	8,2	0,7	1,0	0,0
	28,0	22,0	3,8	5,0	0,0	7,8	6,9	7,7	0,7	1,1	0,0
	30,0	22,0	3,8	4,9	0,0	7,2	6,6	7,0	0,7	0,8	0,0
	36,0	22,0	3,9	5,0	0,0	6,7	8,1	8,5	1,0	1,0	0,0
	48,0	21,5	3,9	5,2	0,0	6,8	7,6	7,9	1,3	1,3	0,1
49,0	22,0	4,0	5,2	0,0	7,4	7,3	8,3	0,8	0,7	0,1	
NF90-2	0,0	20,0	3,7	5,5	0,0	7,5	6,9	8,4	1,2	1,4	0,1
	1,0	20,0	4,2	5,4	0,0	6,8	7,3	8,5	0,8	1,5	0,1
	2,0	20,5	4,2	5,3	0,0	6,7	7,5	8,1	1,3	1,5	0,0
	4,0	21,0	4,4	5,2	0,0	7,1	6,6	8,2	1,1	1,5	0,0
	6,0	21,5	4,4	5,4	0,0	7,5	6,4	8,2	0,9	1,6	0,0
	8,0	22,0	4,4	5,8	0,0	7,0	6,7	8,0	0,8	1,1	0,0
	12,0	22,0	4,4	5,7	0,0	7,8	6,8	8,4	0,9	0,9	0,1
	24,0	21,5	4,5	5,7	0,0	7,4	7,4	8,2	0,8	1,2	0,0
	28,0	22,0	4,5	5,7	0,0	7,3	7,1	8,2	1,0	1,5	0,0
	30,0	23,0	4,5	5,8	0,0	7,0	7,2	8,5	0,7	1,0	0,0
	36,0	23,0	4,6	5,9	0,0	8,0	7,8	8,1	0,9	1,2	0,0
	48,0	22,5	4,7	6,0	0,0	7,0	7,1	7,1	0,7	0,9	0,1
50,0	22,5	4,8	6,2	0,0	-	-	-	0,8	0,9	0,0	

Tabela D.2 – Dados de qualidade relativos aos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90 (Continuação)

Experimento	Tempo de operação (horas)	Temperatura (°C)	Sólidos Totais Dissolvidos			pH da Água Bruta	pH do Concentrado	pH do Permeado	Absorbância		
			Água Bruta (mg/L)	Concentrado (mg/L)	Permeado (mg/L)				Água Bruta (nm/m)	Concentrado (nm/m)	Permeado (nm/m)
NF90-3	0,0	18,5	4,0	4,9	0,2	6,7	6,7	6,3	1,0	1,5	0,1
	1,0	18,5	3,9	4,8	0,0	6,5	6,7	6,4	1,1	1,6	0,0
	2,0	19,0	3,9	4,9	0,0	6,9	6,9	6,4	1,0	1,5	0,1
	4,0	19,5	3,9	4,6	0,0	6,9	6,8	6,5	0,7	1,3	0,0
	6,0	20,0	4,0	4,9	0,0	6,9	6,9	6,0	0,9	1,5	0,1
	8,0	20,2	4,0	5,0	0,0	6,9	7,0	6,1	0,8	1,2	0,1
	12,0	20,2	4,1	5,1	0,0	6,8	7,0	6,3	0,8	1,0	0,0
	23,0	21,0	4,2	5,5	0,0	6,9	7,0	6,1	1,0	1,2	0,0
	24,0	21,0	4,3	5,2	0,0	6,9	7,0	6,5	0,7	1,1	0,0
	28,0	22,0	4,2	5,1	0,0	7,0	7,0	6,9	0,9	1,2	0,0
	30,0	22,0	4,4	5,3	0,0	6,7	7,2	7,6	1,1	1,2	0,0
	36,0	22,0	4,3	5,1	0,0	7,0	6,8	7,3	0,9	1,1	0,0
48,0	22,5	5,7	7,5	0,0	6,9	7,0	7,4	1,0	1,5	0,2	
NF90-4	0,0	19,0	3,8	4,7	0,0	6,4	6,6	6,6	0,7	1,2	0,0
	1,0	19,5	3,8	5,3	0,0	6,5	7,1	6,3	1,3	1,6	0,0
	2,0	20,0	3,8	4,7	0,0	6,7	6,7	6,6	1,3	1,2	0,1
	4,0	20,0	4,3	4,8	0,0	6,9	6,7	6,9	1,1	1,3	0,1
	6,0	20,7	3,7	4,5	0,0	6,9	6,9	7,0	0,7	0,9	0,0
	8,0	21,0	3,9	4,6	0,0	6,9	6,8	7,2	0,9	1,1	0,1
	12,0	21,0	3,8	4,7	0,0	7,1	6,9	6,9	0,9	1,3	0,0
	24,0	21,3	4,0	4,7	0,0	7,3	7,2	7,2	1,0	1,2	0,0
	28,0	21,8	4,7	5,0	0,0	7,4	7,3	7,0	0,9	1,3	0,0
	30,0	22,7	4,0	5,0	0,0	7,3	7,4	7,2	0,7	1,1	0,0
	33,0	23,0	4,1	4,9	0,0	6,7	7,1	7,4	0,9	1,2	0,0
	36,0	22,5	4,1	5,7	0,0	7,1	7,4	7,3	0,7	1,0	0,0
48,0	22,0	4,2	5,1	0,0	7,3	6,8	7,5	0,8	1,1	0,0	

Tabela D.3 – Dados relativos ao monitoramento de condutividade dos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90

Tempo de operação	NF90-0			NF90-1			NF90-2			NF90-3			NF90-4			Média			Desvio		
	Condutividade (µS/cm)			Condutividade (µS/cm)			Condutividade (µS/cm)			Condutividade (µS/cm)			Condutividade (µS/cm)			Condutividade (µS/cm)			Condutividade (µS/cm)		
	AB	C	P	Água bruta	AB	C	P	C	P												
0	8,9	11,5	1,8	8,7	11,2	1,0	8,7	12,6	0,8	9,5	11,4	1,5	9,0	10,8	0,4	9,0	11,5	1,1	0,3	0,6	0,5
1	8,8	11,2	1,5	8,5	10,6	1,0	9,9	12,3	0,8	9,2	11,2	1,0	9,0	10,8	0,9	9,1	11,2	1,0	0,5	0,6	0,2
2	8,9	11,1	1,2	8,6	10,6	0,9	9,9	12,3	0,8	9,3	11,3	1,0	9,2	10,9	0,9	9,1	11,2	1,0	0,5	0,6	0,1
4	9,0	11,5	1,2	8,6	10,7	0,8	10,2	11,9	0,9	9,3	10,9	0,8	10,1	11,7	0,8	9,4	11,3	0,9	0,6	0,5	0,1
6	9,1	11,4	0,9	8,6	10,8	0,9	10,2	12,5	0,7	9,5	11,3	0,8	9,2	10,5	0,8	9,3	11,3	0,8	0,5	0,7	0,1
8	9,1	11,5	0,9	8,7	11,0	0,8	10,2	13,0	0,7	9,4	11,5	0,8	9,2	10,7	0,8	9,3	11,5	0,8	0,5	0,8	0,1
12	9,1	11,6	0,9	8,9	10,9	0,8	10,3	13,1	0,9	9,7	11,8	0,7	9,1	11,0	0,8	9,4	11,6	0,8	0,5	0,8	0,1
24	9,4	11,6	0,8	9,0	11,2	0,7	10,5	13,0	0,7	10,0	11,8	0,7	9,4	11,0	0,8	9,7	11,7	0,7	0,5	0,7	0,0
28	9,3	11,7	0,7	9,1	11,6	0,8	10,5	13,1	0,7	10,0	11,9	0,8	9,7	11,6	0,7	9,7	12,0	0,7	0,5	0,6	0,0
30	9,5	12,1	0,8	9,1	11,4	0,8	10,6	13,1	0,7	10,3	12,3	0,8	9,5	11,5	0,7	9,8	12,1	0,8	0,6	0,6	0,0
36	9,6	11,9	0,7	9,2	11,6	0,7	10,7	13,5	0,8	10,0	11,8	0,7	9,6	11,7	0,7	9,8	12,1	0,7	0,5	0,7	0,0
48	9,7	12,9	0,7	9,3	12,0	0,7	10,9	13,7	0,7	10,1	12,5	0,5	9,9	11,7	0,7	10,0	12,5	0,6	0,5	0,7	0,1

Legenda:

AB: Água Bruta

C: Concentrado

P: Permeado

Tabela D.4 – Dados relativos ao monitoramento de pH dos experimentos com a membrana de nanofiltração NF90

Tempo de operação	NF90-0			NF90-1			NF90-2			NF90-3			NF90-4			Média			Desvio		
	pH			pH			pH			pH			pH			pH			pH		
	AB	C	P	Água bruta	AB	C	P	C	P												
0	-	-	-	7,1	7,9	7,6	7,5	6,9	8,4	6,7	6,7	6,3	6,4	6,6	6,6	6,9	7,0	7,2	0,4	0,5	0,8
1	7,1	7,1	8,5	6,6	6,7	7,3	6,8	7,3	8,5	6,5	6,7	6,4	6,5	7,1	6,3	6,7	7,0	7,4	0,2	0,2	1,0
2	7,7	7,4	8,1	6,6	7,4	6,6	6,7	7,5	8,1	6,9	6,9	6,4	6,7	6,7	6,6	6,9	7,2	7,2	0,4	0,3	0,8
4	7,0	6,8	8,3	6,7	7,8	6,2	7,1	6,6	8,2	6,9	6,8	6,5	6,9	6,7	6,9	6,9	6,9	7,2	0,1	0,4	0,9
6	-	-	-	6,8	6,9	7,7	7,5	6,4	8,2	6,9	6,9	6,0	6,9	6,9	7,0	7,0	6,8	7,2	0,3	0,2	0,8
8	-	-	-	7,3	6,8	6,5	7,0	6,7	8,0	6,9	7,0	6,1	6,9	6,8	7,2	7,0	6,8	7,0	0,2	0,1	0,7
12	8,4	7,8	9,2	6,7	7,5	8,3	7,8	6,8	8,4	6,8	7,0	6,3	7,1	6,9	6,9	7,4	7,2	7,8	0,6	0,4	1,1
24	6,9	6,8	7,0	7,7	7,6	8,2	7,4	7,4	8,2	6,9	7,0	6,5	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2	7,4	0,3	0,3	0,7
28	7,0	6,8	8,5	7,8	6,9	7,7	7,3	7,1	8,2	7,0	7,0	6,9	7,4	7,3	7,0	7,3	7,0	7,7	0,3	0,2	0,6
30	7,2	6,8	6,9	7,2	6,6	7,0	7,0	7,2	8,5	6,7	7,2	7,6	7,3	7,4	7,2	7,1	7,0	7,4	0,2	0,3	0,6
36	7,1	7,9	8,2	6,7	8,1	8,5	8,0	7,8	8,1	7,0	6,8	7,3	7,1	7,4	7,3	7,2	7,6	7,9	0,4	0,5	0,5
48	7,8	7,8	8,2	6,8	7,6	7,9	7,0	7,1	7,1	6,9	7,0	7,4	7,3	6,8	7,5	7,2	7,3	7,6	0,4	0,4	0,4

Legenda:

AB: Água Bruta

C: Concentrado

P: Permeado

Tabela D.5 – Experimento com bisfenol-A e membrana de nanofiltração NF90

Tempo de operação (horas)	Experimento NF90-1			Experimento NF90-2			Experimento NF90-3			Experimento NF90-4		
	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado µg/L	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)	Água Bruta (µg/L)	Concentrado (µg/L)	Permeado (µg/L)
0	501,2	652,1	<LD	513,9	659,6	<LD	500,2	624,8	<LD	493,6	604,6	<LD
1	520,2	646,9	<LD	517,6	662,6	<LD	490,7	628,3	<LD	489,9	612,2	<LD
2	517,6	647,7	<LD	518,4	662,7	<LD	502,2	619,8	<LD	499	614,5	<LD
4	513,7	601,9	<LD	510,1	621,5	<LD	504,5	555,7	<LD	492,5	619,7	<LD
6	515,4	646,8	<LD	515,7	638,7	<LD	502,6	616,2	<LD	493,2	614,6	<LD
8	516,1	642,2	<LD	511,5	630,7	<LD	505,6	605,4	<LD	493,7	595,5	<LD
12	513	656,9	<LD	511,5	657,8	<LD	500,4	609,5	<LD	495,4	616,5	<LD
24	512	620,7	<LD	505,2	640,2	<LD	497,8	631,1	<LD	495,7	594,4	<LD
28	508,2	641	<LD	500,7	637	<LD	501,2	618	<LD	493,2	610,3	<LD
30	508,4	667,8	<LD	508,2	652,9	<LD	497,3	635,8	<LD	492,1	605,1	<LD
36	511	667	<LD	507,9	651,5	<LD	494,9	620,9	<LD	489,2	586,5	<LD
48	509,3	636,7	<LD	513,8	654,8	<LD	500,2	624,4	<LD	495,7	600,7	<LD
LD – Limite de detecção												