

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

**REMOÇÃO DE CARBAMAZEPINA DE ESGOTO
TRATADO: INFLUÊNCIA DO TIPO DE MEMBRANA E DA
MATRIZ DE ALIMENTAÇÃO NAS REJEIÇÕES E NOS
PARÂMETROS OPERACIONAIS**

JOÃO PAULO REIS BARROS

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

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

BRASÍLIA/DF: ABRIL – 2022

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

**REMOÇÃO DE CARBAMAZEPINA DE ESGOTO TRATADO:
INFLUÊNCIA DO TIPO DE MEMBRANA E DA MATRIZ DE
ALIMENTAÇÃO NAS REJEIÇÕES E NOS PARÂMETROS
OPERACIONAIS**

JOÃO PAULO REIS BARROS

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

APROVADA POR:

Prof^a Cristina Celia Silveira Brandão, PhD (ENC-UnB)
(Orientadora)

Prof^a Ariuska Karla Barbosa Amorim, Dsc (ENC-UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Fernando Fabríz Sodré, Dsc (IQ-UnB)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, ABRIL DE 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

BARROS, JOÃO PAULO REIS

Remoção de carbamazepina de esgoto tratado: influência do tipo de membrana e da matriz de alimentação nas rejeições e nos parâmetros operacionais.

xix, 118p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2022).

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

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Nanofiltração

2. Carbamazepina

3. Processo de Separação por Membranas

4. Rejeição

I. ENC/FT/UnB

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BARROS, J. P. R. (2022). Remoção de carbamazepina de esgoto tratado: influência do tipo de membrana e da matriz de alimentação nas rejeições e nos parâmetros operacionais. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-243/2022, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 118p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: João Paulo Reis Barros.

TÍTULO: Remoção de carbamazepina de esgoto tratado: influência do tipo de membrana e da matriz de alimentação nas rejeições e nos parâmetros operacionais.

GRAU: Mestre

ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou 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.

João Paulo Reis Barros

Av. Dep. Euclides Paes Mendonça, N° 316, Treze de Julho.
49.020-460 Aracaju – SE – Brasil.

*[...] E o céu será tua casa, voará com tuas asas
Não se abalará por pouco, amaremos feito loucos
Será livre como nunca e sorrirá como sempre
Reinaremos por direito e que assim seja feito [...]*

(Poesia Acústica, 2017)

AGRADECIMENTOS

A aqueles que não estão mais presentes em Terra e que deixaram suas obras edificadas em meu coração enquanto em vida, ao meu Tio “Tonho”, que foi a personificação da palavra “amor”, às minhas Tias Ana e “Inha”, que demonstraram o significado da palavra “afeto” e à minha avó Carmosita que me ensinou a ser forte, espero que estejam orgulhosos de mim.

Aos meus pais, Gilvan Barros e Clese Reis, alcançar o título de Mestre é uma forma de retribuir todos os esforços que vocês fizeram por mim, muito eterno obrigado.

A aquele que se arriscou comigo nessa longa aventura, Luan Gama, que esteve sempre ao meu lado, desde a auxiliar-me carregando materiais durante os experimentos até os momentos de comemorações por cada conquista alcançada, minha vida sem você não faria sentido, meu companheiro de vidas.

Aos amigos que sempre me apoiaram, de perto e de longe, torcendo para que eu alcançasse esse grande objetivo, devendo citá-los para que fiquem sempre registrados: Hallan, Ricardo, Mariana, Duda, Jéssica, Uilza, Matheus, “Câmi” e Allan.

Aos docentes do PTARH que demonstraram que o conhecimento é algo belo, que deve ser buscado e compartilhado continuamente, em especial, os professores Cristina Celia, Yovanka Guinoris, Ariuska Amorim e Sérgio Koide, que me ensinaram o que é ser “professor”, com suas dedicações em sala de aula, com seus zelos pela aprendizagem e com suas maneiras particulares de serem atenciosos, empáticos e pacientes com cada um dos seus alunos, de modo a tornar memorável a trajetória acadêmica percorrida por cada um deles, sobretudo, a minha.

À toda equipe dos laboratórios de Química Ambiental, Hidráulica e Saneamento Ambiental em especial, Prof. Arthur, Sara e “Manu”, que me auxiliavam durante os experimentos e análises, otimizando procedimentos e viabilizando recursos para que o estudo fosse feito de maneira correta e completa.

À equipe do laboratório do AQQUA, especialmente, Prof. Fernando Sodré e Hadassa, por todo auxílio didático e material oferecidos, de maneira a viabilizar e engrandecer o presente trabalho.

À CAESB e a DuPont por cederem recursos para que essa pesquisa venha contribuir para a ciência.

Por fim, ao grande mentor do meu *ori*, meu pai *Odé. Okê Arô!*

RESUMO

REMOÇÃO DE CARBAMAZEPINA DE ESGOTO TRATADO: INFLUÊNCIA DO TIPO DE MEMBRANA E DA MATRIZ DE ALIMENTAÇÃO NAS REJEIÇÕES E NOS PARÂMETROS OPERACIONAIS.

A carbamazepina (CBZ) é um dos microcontaminantes emergentes mais presentes em matrizes ambientais. Devido aos potenciais impactos adversos que a CBZ pode causar ao meio ambiente, bem como a baixa eficiência de remoção de CBZ das estações de tratamento biológico de esgoto, a aplicação de processos avançados de tratamento tem sido avaliada na literatura, incluindo o uso da nanofiltração (NF). Este trabalho teve como objetivo avaliar, em escala piloto, duas membranas comerciais de NF, considerando as influências de duas matrizes de alimentação (esgoto permeado de unidade de ultrafiltração - PUF, e efluente final de estação de tratamento de esgoto à nível terciário - EFE) e do modelo da membrana (NF270, usada e nova, e NF90) nas rejeições de CBZ e no comportamento dos parâmetros operacionais (fluxo de permeado, pressão transmembrana, recuperação de permeado e permeabilidade em água ultrapura - PAU). O mecanismo de rejeição foi investigado utilizando o modelo de Hermia adaptado para operações com fluxo tangencial. As concentrações de CBZ foram quantificadas por meio de cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas em *tandem* (LC-MS/MS). Os fluxos específicos obtidos nos experimentos realizados com as membranas NF270 usada e NF270 nova, alimentadas com a matriz PUF, foram, respectivamente, $9,7 \pm 0,6$ e $10,2 \pm 0,9$ L.h⁻¹.m².bar⁻¹, enquanto as rejeições de CBZ foram, respectivamente, $93,6 \pm 0,6\%$ e $78,7 \pm 3,7\%$. O fluxo específico obtido nos experimentos com a membrana NF90 alimentada com a matriz PUF foi igual a $6,7 \pm 0,6$ L.h⁻¹.m².bar⁻¹, enquanto nos experimentos com a NF90 alimentada com a matriz EFE, foi equivalente a $6,4 \pm 0,4$ L.h⁻¹.m².bar⁻¹. As rejeições de CBZ nos experimentos com a membrana NF90, tanto alimentada com a matriz PUF, quanto com a matriz EFE, foram superiores a 99,9%, demonstrando que as matrizes de alimentação utilizadas não influenciaram na rejeição de CBZ. Alimentadas com a matriz PUF, a membrana NF90 apresentou menores PAU e recuperação de permeado, $9,1 \pm 0,4$ L.h⁻¹.m².bar⁻¹ e $17,5 \pm 1,6\%$, respectivamente, e maior rejeição de CBZ, se comparada a membrana NF270, que alcançou PAU e recuperação de permeado de $13,9 \pm 1,1$ L.h⁻¹.m².bar⁻¹ e $24,2 \pm 1,9\%$, respectivamente, e menor rejeição de CBZ. O modelo adaptado de Hermia aplicado aos resultados dos experimentos com a membrana NF90, e matriz EFE, indicou a formação da torta como o mecanismo de *fouling* predominante.

Palavras-chave: nanofiltração; rejeição de carbamazepina; mecanismos de *fouling*; fluxo de permeado; influência da matriz.

ABSTRACT

REMOVAL OF CARBAMAZEPINE FROM TREATED SEWAGE BY NANOFILTRATION: INFLUENCE OF MEMBRANE TYPE AND FEED MATRICES ON REJECTION AND OPERATIONAL PARAMETERS.

Carbamazepine (CBZ) is one of the most prevalent pharmaceutically active compounds in environmental matrices. Due to the potential adverse impacts that CBZ can cause to the environment, as well as the low efficiency of biological wastewater treatment plants in removing CBZ, the application of advanced treatment processes has been evaluated in the literature, including the use of nanofiltration (NF). This work aimed to evaluate, at pilot scale, two commercial NF membranes, considering the influences of two feed matrices (permeated sewage from an ultrafiltration unit - PUF and final effluent from a tertiary sewage treatment plant - EFE) as well as membrane model (NF270, used and new, and NF90) on CBZ rejections and the behavior of operational parameters (permeate flux, transmembrane pressure, permeate recovery and permeability in ultrapure water - PWP). The rejection mechanism was investigated using the d Hermia model adapted for tangential flow operations. The CBZ concentrations were quantified using liquid chromatography coupled to a tandem mass spectrometer (LC-MS/MS). The specific fluxes obtained in the experiments carried out with the used NF270 and the new NF270 membranes, fed with the PUF matrix, were, respectively, 9.7 ± 0.6 and 10.2 ± 0.9 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, while the CBZ rejections were $93.6 \pm 0.6\%$ and $78.7 \pm 3.7\%$, respectively. The specific flux obtained in the experiments with the NF90 membrane fed with the PUF matrix was equal to 6.7 ± 0.6 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, while in the experiments with the NF90 fed with the EFE matrix, it was equivalent to 6.4 ± 0.4 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$. The CBZ rejections in the experiments with the NF90 membrane, both fed with the PUF matrix and the EFE matrix, were higher than 99.9%, suggesting that the feed matrices did not influence the CBZ rejection. Fed with the PUF matrix, the NF90 membrane showed lower PWP and permeate recovery, 9.1 ± 0.4 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$ and $17.5 \pm 1.6\%$, respectively, and higher CBZ rejection, when compared to the NF270 membrane, which presented PWP and permeate recovery of, respectively, 13.9 ± 1.1 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$ and $24.2 \pm 1.9\%$, and lower CBZ rejection. The adapted Hermia's model applied to the experimental results of the NF90 membrane, with EFE matrix, indicated cake formation as the predominant fouling mechanism.

Keywords: nanofiltration; carbamazepine rejection; *fouling* mechanisms; permeate flux; influence of feed matrix.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS.....	3
2.1 - OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..	4
3.1 - FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEIO DE MEMBRANAS	4
3.2 – PARÂMETROS OPERACIONAIS DE PSM	9
3.3 – MECANISMOS DE REJEIÇÃO DE PSM.....	13
3.4 – OBSTRUÇÃO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS.....	18
3.5 – O MODELO DE HERMIA	22
3.6 – CARBAMAZEPINA – CARACTERÍSTICAS E REMOÇÃO EM PSM	24
4 – METODOLOGIA	31
4.1 – INSTALAÇÃO PILOTO DE NANOFILTRAÇÃO	33
4.2 – CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO	34
4.3 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
4.3.1 – Ensaio de Permeabilidade das Membranas de NF.....	36
4.3.2 – Rotina de Experimentos de NF	37
4.3.3 – Rotina de Limpezas Químicas das Membranas de NF	38
4.4 – PRODUTOS QUÍMICOS.....	40
4.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS.....	40
4.6 – AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE <i>FOULING</i>	44
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES DE ALIMENTAÇÃO UTILIZADAS	46
5.2 – PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS COM AS MEMBRANAS NF270 NOVA E NF270 USADA	48

5.3 – PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS COM A MEMBRANA NF90 E COM AS MATRIZES PUF E EFE.....	54
5.4 – REJEIÇÕES DOS PARÂMETROS QUALITATIVOS	59
5.5 – REJEIÇÕES DE CARBAMAZEPINA.....	62
5.6 – APLICAÇÃO DO MODELO DE HERMIA	67
6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
APÊNCIDE A – DADOS DOS PARÂMETROS QUALITATIVOS DOS EXPERIMENTOS	88
APÊNCIDE B – DADOS DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS	91
APÊNCIDE C – DADOS PARA OBTENÇÃO DAS PERMEABILIDADES EM ÁGUA ULTRAPURA (PAU).....	103
APÊNCIDE D – CURVAS DE ADIÇÃO DE PADRÃO.....	115
APÊNCIDE E – PROCEDIMENTO DE LIMPEZA QUÍMICA DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO NF90 E NF270	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais características dos processos de separação por membranas (Hoslett et al., 2018; Mierzwa, 2018b; Mulder, 1991).	5
Tabela 3.2 – Comparação das propriedades de membranas inorgânicas e orgânicas (Mierzwa, 2018b; Schneider e Tsutiya, 2001).....	6
Tabela 3.3 – Previsão qualitativa da rejeição de fármacos por PSM (Taheran et al., 2016, modificada).....	17
Tabela 3.4 – Mecanismos de <i>fouling</i> pelo modelo adaptado de Hermia para operações com fluxo tangencial (Field et al., 1995; Vincent-Vela et al., 2009).....	24
Tabela 3.5 – Propriedades físico-químicas e farmacológicas da carbamazepina.....	25
Tabela 3.6 – Concentrações de CBZ (ng/L) em estações de tratamento de esgoto, águas superficiais e águas subterrâneas.....	26
Tabela 3.7 – Efeitos adversos da exposição de CBZ em organismos aquáticos.....	26
Tabela 3.8 – Rejeições de CBZ por tratamentos biológicos de esgoto.....	27
Tabela 3.9 – Rejeições de CBZ por membranas de NF ou OR aplicados para tratamento de águas residuárias.....	28
Tabela 4.1 – Principais características das membranas NF270 e NF90.....	35
Tabela 4.2 – Parâmetros físico-químicos monitorados, métodos e instrumentos utilizados.....	41
Tabela 4.3 – Gráficos para avaliação dos mecanismos de <i>fouling</i> , de acordo com o modelo de Hermia (1982).....	45
Tabela 5.1 – Caracterização qualitativa da matriz de alimentação PUF.....	46
Tabela 5.2 – Caracterização qualitativa da matriz de alimentação EFE.....	46
Tabela 5.3 – Valores médios dos parâmetros operacionais, corrigidos para 25°C, dos experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF utilizando a matriz PUF.....	49
Tabela 5.4 – Valores médios dos parâmetros operacionais corrigidos à 25°C, dos experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF290UF (Laranja),	

empregando a matriz PUF, e NF90NOVEFE (Rosa), utilizando a matriz EFE.	55
Tabela 5.5 – Rejeições dos parâmetros qualitativos das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF.	59
Tabela 5.6 – Rejeições dos parâmetros qualitativos das fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE.	59
Tabela 5.7 – Rejeições médias de CBZ dos experimentos E1 e E2 das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF.	62
Tabela 5.8 – Rejeições médias de CBZ dos experimentos das fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE.	65
Tabela 5.9 – Coeficientes de regressão linear (R^2) resultantes da aplicação do modelo adaptado de Hermia.	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema básico de funcionamento de uma membrana (Mierzwa, 2018a).	4
Figura 3.2 – (a) Operação em fluxo frontal ou <i>dead-end</i> e (b) em fluxo tangencial ou <i>cross-flow</i> (Cheryan, 1998).	5
Figura 3.3 – Ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de uma membrana (a) hidrofílica e (b) hidrofóbica (Sachett <i>et al.</i> , 2019, modificado).	7
Figura 3.4 – Morfologias de membranas densas e porosas, simétricas e assimétricas (Kools, 1998).	8
Figura 3.5 – Membrana de nanofiltração do tipo espiral com sua seção transversal (Silva, 2021, modificado).	9
Figura 3.6 – Esquema de redução de fluxo para diferentes operações e mecanismos (Habert <i>et al.</i> , 2006).	12
Figura 3.7 – Representação da zona de polarização-concentração, do <i>fouling</i> e da torta (Habert <i>et al.</i> , 2006).	19
Figura 4.1 – Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte com suas etapas de tratamento e com pontos de coleta das matrizes de alimentação PUF (retângulo verde) e EFE (retângulo rosa).	31
Figura 4.2 – Esquema dos experimentos de NF com suas características gerais (pressão na alimentação, duração e matriz de alimentação), fases e sequenciamento experimental.	32
Figura 4.3 – Representação esquemática da unidade piloto de nanofiltração.	33
Figura 4.4 – Unidade piloto de nanofiltração com membrana e acessórios (a) e reservatório de alimentação com agitador mecânico (b).	34
Figura 4.5 – Gradiente de eluição das fases móveis A (Água Ultrapura com 0,1% HCOOH) e B (MeOH com 0,1% HCOOH) ao longo da separação cromatográfica.	42
Figura 4.6 – Extração de CBZ das amostras coletadas por meio de separação em fase sólida.	43

Figura 5.1 – Parâmetros operacionais, corrigidos para 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF270USDPUF (Verde) e NF270NOVPUF (Azul) utilizando a matriz PUF.	48
Figura 5.2 – Fluxo de permeado relativo (J_p/J_o), corrigidos para 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases (a) NF270USDPUF e (b) NF270NOVPUF.	50
Figura 5.3 – Recuperação e <i>fouling</i> remanescente durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF.	51
Figura 5.4 – Parâmetros operacionais, corrigidos para 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF90NOVPUF (Laranja), empregando a matriz PUF, e NF90NOVEFE (Rosa), utilizando a matriz EFE.	54
Figura 5.5 – Fluxo de permeado relativo (J_p/J_o), corrigidos à 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases (a) NF90NOVPUF (Laranja), empregando a matriz PUF, e (b) NF90NOVEFE (Rosa), utilizando a matriz EFE.	56
Figura 5.6 – Recuperação e <i>fouling</i> remanescente durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE.	57
Figura 5.7 – Fluxo de permeado ao longo dos experimentos da fase NF90NOVEFE.	58
Figura 5.8 – Rejeição e concentração de CBZ na alimentação e no permeado ao longo dos experimentos das fases (a) NF270USDPUF e (b) NF270NOVPUF.	63
Figura 5.9 – Rejeição e concentração de CBZ na alimentação e no permeado ao longo dos experimentos das fases (a) NF90NOVPUF e (b) NF90NOVEFE.	65
Figura 5.10 – Fluxo de permeado ao longo dos experimentos B, E1 e E2 nas fases (a) NF270USDPUF, (b) NF270NOVPUF, (c) NF90NOVPUF e (d) NF90NOVEFE.	67

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

θ – Tortuosidade dos Poros

δ_m – Espessura da Membrana

°C - Celsius

B – Experimento Branco

bar – Unidade de Pressão

C_A – Concentração de Solute na Corrente de Alimentação

CBZ - Carbamazepina

CBZ-D₂ – Padrão Interno Deuterado de Carbamazepina

cm - centímetro

C_o – Concentração de Solute em Octanol

C_P – Concentração de Solute na Corrente de Permeado

CP – Concentração-Polarização

C_W – Concentração de Solute em Água

E1 – Experimento 1

E2 – Experimento 2

EE – Exclusão Estérica

EFE – Efluente Final de Estação de Tratamento Biológico de Esgoto

ESI+ - Electrospray em Modo Positivo

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento Biológico de Esgoto

f – Porosidade da Membrana

FCT – Fator de Correção de Temperatura

g – Grama

g/mol – Unidade de Massa Molar

h - Hora

HCl – Ácido Clorídrico

HCOOH – Ácido Fórmico

J_0 – Fluxo de Permeado Inicial

J_c – Taxa de Convecção de Solutos

J_d – Taxa de Difusão de Solutos

J_p – Fluxo de Permeado

J_p Esp – Fluxo Específico

J_{pss} – Fluxo de Permeado Estabilizado

K – Constante Fenomenológica do Modelo de Hermia

K_{bio} – Constante de Biodegradabilidade

K_{ow} – Coeficiente de Partição Octanol-Água

L - Litro

LOD – Limite de Detecção Instrumental

LOQ – Limite de Quantificação

L_p – Permeabilidade Hidráulica da Membrana

m - Metro

BRM – Biorreator de Membrana

MeOH - Metanol

MF – Microfiltração

Milli-Q – Água Ultrapura do Tipo Milli-Q

min - Minuto

mL - mililitro

mol/L – Unidade de Concentração Molar

MM – Massa Molar

MMCO – Massa Molar de Corte da Membrana

MM_d – Tamanho Molecular

N₂ – Gás Nitrogênio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NF – Nanofiltração

NF270NOVPUF – Fase Experimental com Membrana NF270 Nova Alimentada com a matriz PUF

NF270USDPUF – Fase Experimental com Membrana NF270 Usada Alimentada com a matriz PUF

NF90NOVEFE – Fase Experimental com Membrana NF90 Nova Alimentada com a matriz EFE

NF90NOVPUF – Fase Experimental com Membrana NF90 Nova Alimentada com a matriz PUF

ng - Nanograma

nm - Nanometro

OR/OI – Osmose Reversa/Inversa

P_{Alimentação} – Pressão na Corrente de Alimentação

P_{Concentrado} – Pressão na Corrente de Concentrado

P_{Permeado} – Pressão na Corrente de Permeado

pH – Potencial Hidrogeniônico

pKa – Constante de Acidez

PSM – Processo de Separação por Meio de Membranas

PTM – Pressão Transmembrana

PTM_{Frontal} – Pressão Transmembrana com Fluxo Frontal

PTM_{Tangencial} – Pressão Transmembrana com Fluxo Tangencial

PUF – Permeado de Unidade de Ultrafiltração

PAU – Permeabilidade em Água Ultrapura

R – Rejeição de Solute

R² - Coeficiente de Determinação

RE – Repulsão Eletrostática

r_p – Tamanho Médio do Poro

rpm – Rotações por Minuto

SFS – Separação em Fase Sólida

t - Tempo

$t_{1/2}$ – Tempo de Meia-Vida

UF - Ultrafiltração

ABS_{254} – Absorbância de Luz Ultravioleta no Comprimento de Onda 254 nm

Y – Rendimento ou Recuperação de Permeado

ZCP – Zona de Concentração-Polarização

ZP – Potencial Zeta

ΔP – Perda de Carga

μ – Viscosidade do Fluido

μg - Micrograma

μm - Micrometro

μS - Microsiemens

1 – INTRODUÇÃO

O aumento populacional associado ao crescimento desordenado dos centros urbanos sem uma gestão de saneamento básico adequada tem contribuído para o agravamento qualitativo dos corpos hídricos, reduzindo a disponibilidade de fontes de água viáveis para uso humano, demandando tecnologias de tratamentos, cada vez mais, sofisticadas, além de originar uma série de desafios para a gestão do saneamento, tanto no presente, quanto para as décadas futuras. Dentre esses desafios, se pode citar os microcontaminantes emergentes, cujas presenças em diversas matrizes ambientais, como fontes de águas para abastecimento público, esgotos e solos, têm aumentado nos últimos anos e vêm chamando a atenção das comunidades científicas devido aos impactos negativos que podem causar.

Tal preocupação decorre dos potenciais efeitos prejudiciais que alguns microcontaminantes emergentes podem causar, não só ao meio ambiente, como também à saúde humana. Alguns dos efeitos adversos já relatados são: distúrbios na reprodução humana ou animal, desenvolvimento e proliferação de bactérias resistentes à antibióticos, além de alterações no sistema endócrino de alguns organismos aquáticos (Petrie *et al.*, 2015; Mogre *et al.*, 2014; Spina *et al.*, 2013; Schmidt *et al.*, 2012).

A carbamazepina (CBZ) é um medicamento antiepiléptico e antidepressivo, e considerado um dos microcontaminantes emergentes mais prevalente em matrizes ambientais (Arye *et al.*, 2011; Luo *et al.*, 2014), sobretudo, matrizes aquáticas, e que, a depender do tempo de exposição e do nível de concentração, gera efeitos adversos em alguns organismos, especialmente, aquáticos, como por exemplo: mortalidade de algumas espécies de cladóceros e de embriões e larvas de peixes-zebra, inibição de crescimento de algumas algas e alteração morfológica de alguns cnidários (Ferrari *et al.*, 2003; Han *et al.*, 2006; Jos *et al.*, 2003; Hillis *et al.*, 2008; Quinn *et al.*, 2008).

Diferentes estudos investigaram a remoção de CBZ em estações de tratamento biológico de esgoto e constataram, não só baixos índices de remoção de CBZ, como também a possibilidade de surgimento de metabólitos de CBZ após passar por essas fases biológicas de tratamento (Arola *et al.*, 2017; Vieno *et al.*, 2007; Joss *et al.*, 2005). Portanto, devido a essa baixa eficiência de remoção, mesmo os efluentes de estações de tratamento biológico

de esgoto são considerados importantes fontes de CBZ, e outros microcontaminantes emergentes, em matrizes aquáticas.

Devido aos impactos adversos ao meio ambiente, bem como a baixa eficiência das estações biológicas de tratamento de esgoto na remoção de CBZ, a busca por processos alternativos ou complementares tem sido investigada. Nesse contexto, os processos de separação por meio de membranas (PSMs), principalmente, a nanofiltração (NF) e a osmose reversa (OR), têm ganhado destaque, devido a uma série de vantagens apresentadas por esses dois tipos de PSM, tais como: altos valores de remoções para alguns poluentes inorgânicos e orgânicos de baixa massa molar, sobretudo, se utilizadas como pós-tratamento de efluente de biorreator de membrana (BRM) e de lodos ativados; qualidade satisfatória do efluente gerado; e a praticidade de montagem e/ou de se integrar a outras tecnologias de tratamento.

Apesar da aplicação de membranas de NF ou de OR apresentarem essas vantagens, existem parâmetros que podem influenciar nas rejeições de alguns compostos por esses PSMs. Por exemplo, a rejeição de CBZ por membranas de NF pode variar entre 5% e 98% a depender do pH, da composição da membrana de NF utilizada, da pressão aplicada, da matriz estudada e de outros parâmetros, conforme estudos de diferentes pesquisadores.

Percebe-se então que são necessários estudos para esclarecer os aspectos envolvidos na remoção de microcontaminantes emergentes de matrizes ambientais, especialmente, aquáticas, e, além disso, faz-se necessário que esses estudos sejam feitos com matrizes reais e na escala apropriada, para permitir uma visão mais realista do comportamento das membranas e dos microcontaminantes na presença de matéria orgânica e de outros interferentes. Sendo assim, este trabalho, realizado em escala piloto e utilizando matrizes de estudo reais, buscou contribuir para compreensão dos aspectos inerentes às rejeições de CBZ, por duas membranas de nanofiltração, e suas relações com os comportamentos dos seus parâmetros operacionais.

2 - OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Avaliar, em escala piloto, o desempenho de duas membranas de nanofiltração, NF270 e NF90, considerando a influência da matriz de alimentação e das características das membranas sobre as rejeições de CBZ e no comportamento dos parâmetros operacionais.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar o desempenho operacional (fluxos de permeado, pressões transmembrana, recuperação de permeado e permeabilidade em água ultrapura) de membranas NF270, uma previamente usada e outra nova, utilizando esgoto permeado de unidade de ultrafiltração (tratando efluente de lodos ativados) como matriz de alimentação;
- Comparar o desempenho operacional de uma membrana NF90 operando com duas matrizes de alimentação diferentes: esgoto permeado de unidade de ultrafiltração (tratando efluente de lodos ativados) e efluente final de estação de tratamento de esgoto à nível terciário (tratamento biológico por lodos ativados seguido de tratamento físico-químico, isto é, coagulação-floculação-flotação);
- Comparar os desempenhos operacionais de membranas NF270 e NF90 em suas condições experimentais específicas, ou seja, com relação aos tipos e as condições das membranas utilizadas, e à matriz de alimentação empregada;
- Avaliar as rejeições de carbamazepina e de outros parâmetros químicos (condutividade, dureza total, cálcio, magnésio, íons de cálcio, íons de magnésio, absorvância no comprimento de onda de 254 nm) nos experimentos de nanofiltração realizados;
- Investigar os mecanismos de *fouling* nos experimentos de nanofiltração onde forem perceptíveis reduções de fluxo de permeado no decorrer do tempo, empregando o modelo de Hermia adaptado a processos de separação por meio de membranas com fluxo tangencial.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEIO DE MEMBRANAS

A membrana usada nos processos de separação por membranas (PSM) pode ser definida como um fino filme sólido que separa uma solução de alimentação em duas correntes: o concentrado e o permeado (ou filtrado). Ela atua como uma barreira seletiva semipermeável que irá permitir a passagem de água e de alguns componentes enquanto impede a passagem de outros, sem transformações químicas e biológicas desses constituintes durante o processo. Para que o processo ocorra, é necessária a aplicação de uma força motriz externa que pode ser uma pressurização, positiva ou negativa (sucção), ou a aplicação de um potencial elétrico (Habert *et al.*, 2006; Mierzwa, 2018a; Schneider e Tsutiya, 2001). Na Figura 3.1 pode ser observado um esquema de funcionamento de uma membrana e as correntes oriundas do processo.

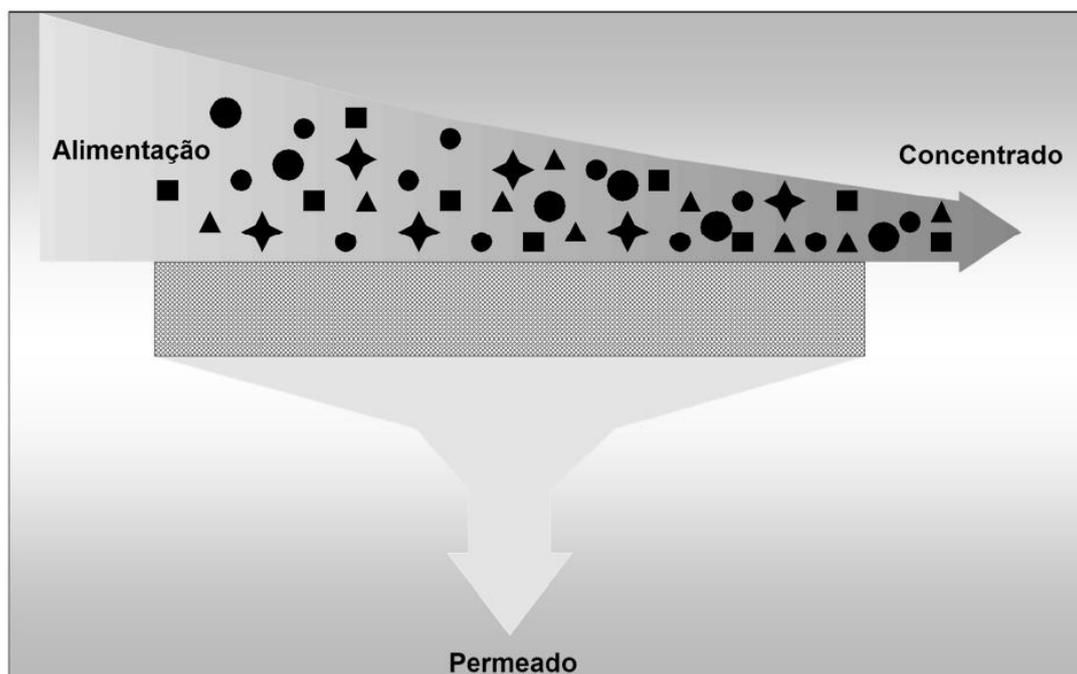


Figura 3.1 – Esquema básico de funcionamento de uma membrana (Mierzwa, 2018a).

Nos PSMs, o fluxo pode ser frontal (*dead-end*) ou tangencial (*cross-flow*), podendo ou não a corrente de alimentação ser dividida em duas correntes (permeado e concentrado) com características distintas. Na Figura 3.2 são mostrados os dois tipos de fluxos operacionais.

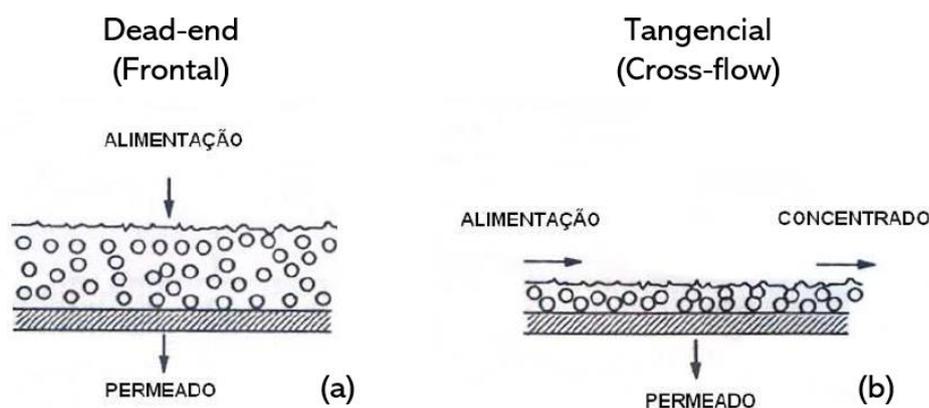


Figura 3.2 – (a) Operação em fluxo frontal ou *dead-end* e (b) em fluxo tangencial ou *cross-flow* (Cheryan, 1998).

Os PSMs que possuem a pressão como força motriz são classificados, basicamente, como: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (inversa) (OR/OI) (Tabela 3.1). Nos dois primeiros PSMs, as membranas são consideradas porosas e alguns compostos presentes na matriz atravessam a membrana por meio dos poros distribuídos em sua estrutura. Nos processos de nanofiltração e osmose reversa, as membranas são consideradas como não-porosas ou densas, devido à passagem de alguns compostos presentes na matriz ocorrer no espaço livre entre as cadeias poliméricas que compõem a membrana.

Tabela 3.1 – Principais características dos processos de separação por membranas (Hoslett et al., 2018; Mierzwa, 2018b; Mulder, 1991).

Membrana	Diâmetro Médio dos Poros (μm)	Massa Molar Rejeitada (g/mol)	Pressão de Operação (bar)	Material Retido (Concentrado)
MF	0,05 ~ 5,00	> 500.000	0,3 ~ 2,0	Sólidos suspensos Parte de coloides Alguns vírus Bactérias
UF	0,001 ~ 0,05	> 1.000	0,7 ~ 10,0	Sólidos suspensos Coloides Bactérias Vírus Moléculas de média massa molar
NF	0,0007 ~ 0,001	200 ~ 1000	5,0 ~ 35,0	Tudo que fica retido na UF Moléculas de baixa massa molar Íons bivalentes;
OR	< 0,0001	< 200	15,0 ~ 150	Todos os solutos

O grau de rejeição de solutos pelas membranas, dado pela razão entre concentração de soluto no permeado e na alimentação, está relacionado não só com o tamanho desses solutos, mas também com suas massas molares e suas afinidades pelos grupos poliméricos presentes na membrana. Na Tabela 3.1 estão resumidas as principais características dos quatro PSMs existentes que utilizam a pressão como força motriz.

As membranas utilizadas para os tratamentos de água e de efluentes, classificadas como sintéticas, podem ser fabricadas com qualquer tipo de material que permita a formação de filmes com propriedades controladas (porosidade, hidrofobicidade etc.). São constituídas a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos, cujas diferenças, basicamente, residem inicialmente no preço e aplicações de cada uma delas, sendo as de material orgânico, geralmente, mais baratas, mais difundidas no mercado e aplicadas em casos mais comuns do saneamento, como tratamento de água e efluentes industriais com propriedades comuns (Mierzwa, 2018b; Schneider e Tsutiya, 2001). Na Tabela 3.2 estão resumidas diferenças entre os dois tipos de materiais que podem compor as membranas.

Tabela 3.2 – Comparação das propriedades de membranas inorgânicas e orgânicas (Mierzwa, 2018b; Schneider e Tsutiya, 2001).

Característica	Membranas inorgânicas	Membranas orgânicas
Aplicação	MF e UF	MF, UF, NF e OR
Materiais	Cerâmicos Metais Vítreatos Zeólitos	Policarbonato, fluoreto de polivinilideno, politetrafluoretileno, polipropileno, poliamida, acetato de celulose, polisulfona, polieterimida, polieter-etercetona, poliacrilonitrila, poliamida, polietersulfona.
Resistência térmica	< 400 °C	< 90 °C
Faixa operável de pH	0 ~ 14	Maioria entre 2 ~ 12
Resistência mecânica	Alta	Média ~ Baixa
Tolerância a materiais oxidantes	Alta	Depende de fatores operacionais
Compactação	Ausente	Presente

Além do tipo de material, outro fator que deve ser levado em consideração durante a escolha da membrana para o processo de separação é a sua hidrofobicidade ou hidrofiliçidade. Essas propriedades estão relacionadas com a rugosidade da membrana e o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície da membrana. Na Figura 3.3 são demonstrados os ângulos de contato entre uma gota de água e a superfície de duas membranas distintas, sendo uma hidrofílica e outra hidrofóbica.

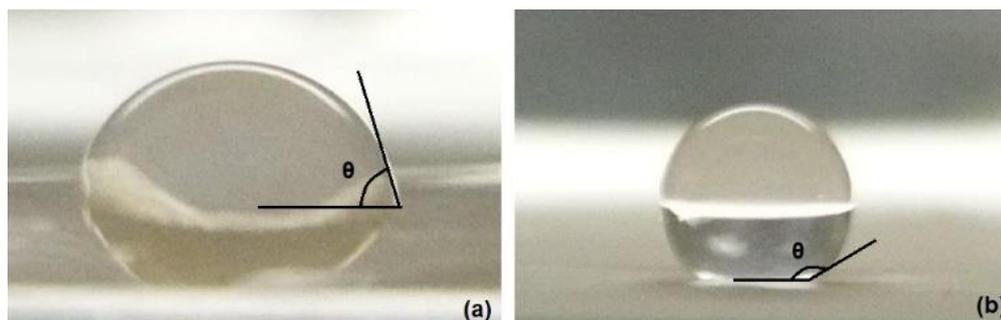


Figura 3.3 – Ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de uma membrana (a) hidrofílica e (b) hidrofóbica (Sachett *et al.*, 2019, modificado).

As membranas em que a gota de água consegue ter uma maior dispersão sobre sua superfície, formando pequeno ângulo de contato, são designadas como hidrofílicas, possuindo afinidade com moléculas de água e tendo como características: minimização da aderência/deposição de material sobre sua superfície, maior fluxo de água através da membrana e maior facilidade de limpeza. Ao contrário das membranas hidrofílicas, as hidrofóbicas fazem com que a gota de água forme um ângulo maior com a sua superfície, demonstrando uma não-afinidade da membrana com as moléculas da água, cujas consequências podem ser: menores fluxos de água através da membrana, atração de materiais orgânicos e inorgânicos para sua superfície, e uma maior dificuldade de limpeza.

Kiso *et al.* (2001) e Yangali-Quintanilla *et al.* (2009) constataram em seus estudos que membranas de NF e OR cuja superfície é constituída de poliamida tendem a um comportamento hidrofóbico, adsorvendo compostos orgânicos hidrofóbicos e podendo contribuir para a retenção desses. Hajibabania *et al.* (2011) notou aumentos do ângulo de contato e da hidrofobicidade de uma membrana do tipo NF270 após utilizar água superficial e permeado de BRM como matrizes de alimentação em seu estudo, passando de $58^{\circ} \pm 3^{\circ}$ para $78^{\circ} \pm 4^{\circ}$ e $66^{\circ} \pm 2^{\circ}$, respectivamente. Azais *et al.* (2014) também percebeu aumento da hidrofobicidade de uma membrana do tipo NF90 analisada passando de 60° para 70° após

tratar permeado de BRM. Ambos os autores associaram o aumento da hidrofobicidade da membrana à adsorção de matéria orgânica, presente nas matrizes de alimentação utilizadas e considerada hidrofóbica, pelas membranas de nanofiltração empregadas em seus estudos, também classificadas como hidrofóbicas.

Quanto à distribuição dos poros, as membranas podem ser classificadas como: simétricas (distribuição uniforme dos poros ao longo da seção transversal da membrana), ou assimétricas (distribuição heterogênea dos poros, formando um gradiente em que a porosidade tende a aumentar com a espessura da membrana), também chamadas de anisotrópicas. As membranas simétricas, de primeira geração, podem ser divididas em porosas e densas, a depender da porosidade empregada; por não estarem sobre uma estrutura de suporte, colapsavam mais rapidamente, tendo uma vida útil menor se comparada à de membranas mais modernas. Para contornar esse problema, criaram-se as membranas assimétricas (segunda geração em diante) onde coloca-se uma fina película seletora (pele) sobre um suporte espesso com porosidade maior (Mierzwa, 2018b; Schneider e Tsutiya, 2001).

A resistência da membrana ao fluxo é diretamente proporcional a espessura, logo, a presença de uma película reduz a resistência da membrana sem afetar a seletividade da membrana, além disso, o fato de existir um suporte mais espesso e mais poroso permite que o conjunto possua uma resistência mecânica mais elevada, contribuindo para uma maior durabilidade da membrana. Na Figura 3.4 podem ser observadas algumas morfologias que podem ser encontradas em membranas.

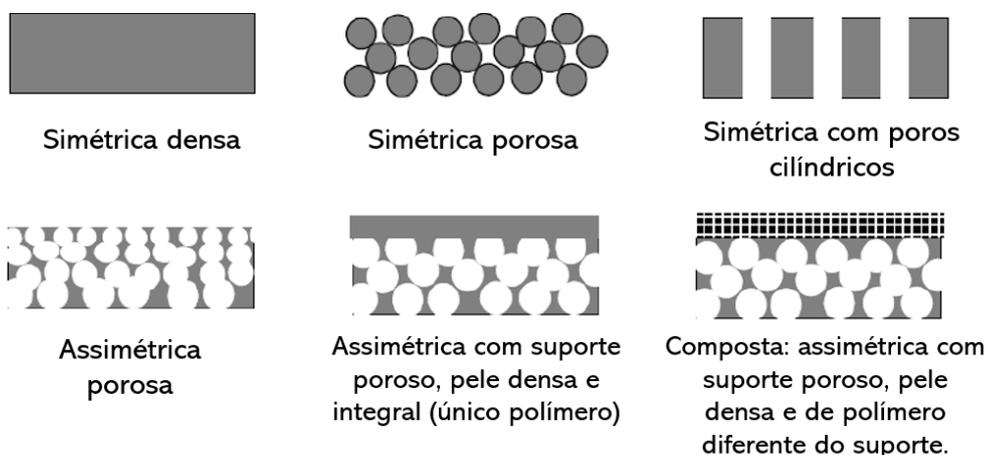


Figura 3.4 – Morfologias de membranas densas e porosas, simétricas e assimétricas (Kools, 1998).

As membranas, para serem usadas, devem ser acomodadas em um elemento operacional básico, chamado de módulo. Os componentes do módulo são: as membranas, o suporte de aplicação de força motriz externa e os canais de alimentação e de coleta do permeado e do concentrado. Quanto ao formato, os módulos podem ser: de placas, tubulares, espirais, fibras ocas e de discos rotatórios. Na Figura 3.5, pode ser observada uma membrana de nanofiltração do tipo espiral com sua seção transversal.

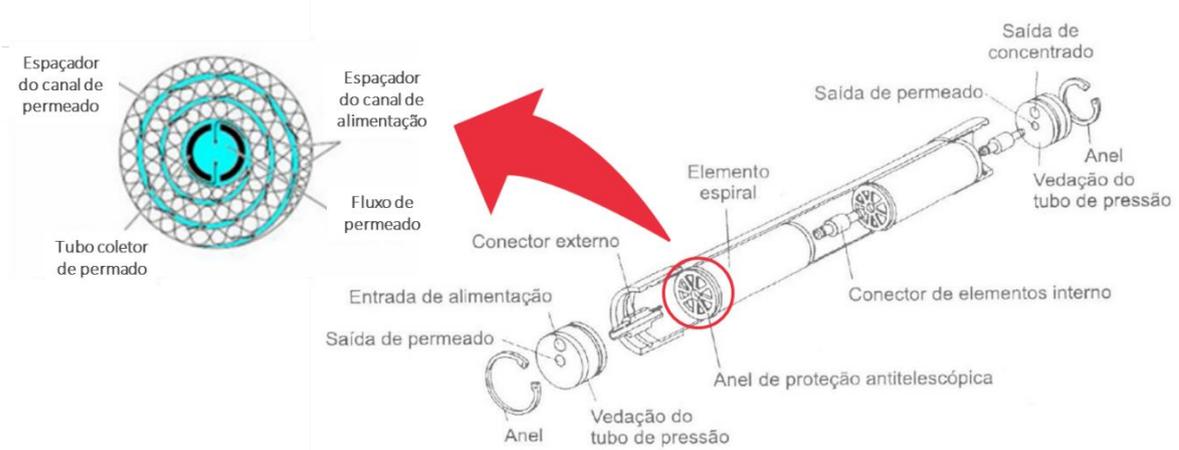


Figura 3.5 – Membrana de nanofiltração do tipo espiral com sua seção transversal (Silva, 2021, modificado).

3.2 – PARÂMETROS OPERACIONAIS DE PSM

Além dos módulos, são necessários bomba(s), válvulas e outros elementos ou acessórios para a operação do PSM e a obtenção de parâmetros operacionais, como: pressão transmembrana ou de operação (PTM), seja de fluxo tangencial (Equação 3.1) ou frontal (Equação 3.2), perda de carga (ΔP) (Equação 3.3) e rendimento ou recuperação de permeado pelo sistema (Y , %) (Equação 3.4).

$$PTM_{\text{Tangencial}} = \frac{P_{\text{Alimentação}} + P_{\text{Concentrado}}}{2} - P_{\text{Permeado}} \quad [\text{F/L}^2] \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$PTM_{\text{Frontal}} = \text{Pressão}_{\text{Alimentação}} - \text{Pressão}_{\text{Permeado}} \quad [\text{F/L}^2] \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$\Delta P = \text{Pressão}_{\text{Alimentação}} - \text{Pressão}_{\text{Concentrado}} \quad [\text{F/L}^2] \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$Y = \frac{\text{Fluxo}_{\text{Permeado}}}{\text{Fluxo}_{\text{Alimentação}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (\text{Equação 3.4})$$

O fluxo de um líquido através da membrana ou fluxo de permeado (J_p) (Equação 3.5) é influenciado pela porosidade da membrana (f), pelo tamanho médio (r_p) e tortuosidade dos seus poros (θ), por sua espessura (δ_m), pela PTM e viscosidade do fluido (μ). Os quatro primeiros parâmetros mencionados são característicos da membrana escolhida, já os dois últimos estão relacionados, respectivamente, com o processo e com o líquido que se deseja tratar. Devido a essas condições, pode-se reescrever a equação do fluxo de permeado em função de uma constante de proporcionalidade (L_p) (Equação 3.6), também chamada de permeabilidade hidráulica da membrana ao solvente/solução. Quando o solvente/solução é água ultrapura, essa constante de proporcionalidade é chamada de permeabilidade em água ultrapura (PAU), já com um solvente/solução diferente, essa constante é chamada de fluxo específico ($J_p \text{ Esp}$) (Equação 3.7).

$$J_p = \frac{f \cdot r_p^2 \cdot \text{PTM}}{8 \cdot \mu \cdot \theta \cdot \delta_m} \quad (\text{Equação 3.5})$$

$$J_p = L_p \cdot \text{PTM} \quad [\text{L}^3/\text{L}^2 \cdot \text{T}] \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$J_p \text{ Esp} = \frac{J_p}{\text{PTM}} \quad [\text{L}^3/\text{L}^2 \cdot \text{T} \cdot \text{F}] \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde: J_p : Fluxo de permeado à temperatura de permeação; f : Porosidade da membrana; r_p : Tamanho médio do poro da membrana; PTM: Pressão Transmembrana; μ : Viscosidade do fluido; θ : Tortuosidade dos poros da membrana; δ_m : Espessura da membrana;

Como o fluxo de permeado e a permeabilidade da membrana são diretamente proporcionais a porosidade da membrana e ao raio médio dos seus poros, dessa forma, pode-se inferir que membranas porosas e/ou com poros maiores permitirão um fluxo de permeado e uma permeabilidade hidráulica maiores se comparados com membranas densas e/ou com poros menores. Além disso, nota-se que o aumento de PTM pode contribuir para a elevação do fluxo do permeado, até atingir um determinado valor limite, também designado como fluxo-limite (Habert *et al.*, 2006).

Kimura *et al.* (2004) analisaram duas membranas, uma mais folgada (poros maiores), com massa molecular de corte entre 200 e 300 g/mol, e outra mais apertada (poros menores), com

massa molar de corte menor que 200 g/mol, e constatou que, tratando solução sintética composta de água ultrapura do tipo Milli-Q com alguns fármacos, a membrana mais apertada apresentou retenções de fármacos superiores às obtidas pela membrana mais folgada, pelo fato dessa última ser menos restritiva.

Garcia-Ivars *et al.* (2017) empregaram duas membranas de NF, com diâmetros médios de poros iguais à 0,58 nm e 0,35 nm, e uma membrana de OR para tratar efluente de ETE com alguns fármacos e observaram que os fluxos de permeado através das membranas foram diretamente proporcionais aos diâmetros médios dos poros das membranas, enquanto as retenções de compostos não-ionizados ou neutros foram inversamente proporcionais aos diâmetros médios dos poros das membranas.

Outro aspecto importante está relacionado com a espessura da membrana, uma vez que, o fluxo de permeado e a permeabilidade hidráulica da membrana são inversamente proporcionais a essa propriedade. A necessidade de reduzir a espessura da membrana no intuito de maximizar o fluxo de permeado e a permeabilidade hidráulica levaram ao desenvolvimento das membranas assimétricas de terceira geração, com uma pele fina e densa, que tem a função de servir como uma barreira seletiva para os solutos, sobre uma camada grossa porosa, cuja função é conferir resistência mecânica e melhorar o fluxo de permeado através da membrana, devido à maior porosidade (Schneider e Tsutiya, 2001).

Os polímeros utilizados na fabricação das membranas orgânicas, de um modo geral, conferem à membrana uma carga elétrica superficial negativa quando a membrana é posta em operação, ou seja, em faixas de pH usuais, ou seja, de 6 a 8, e acima do ponto isoelétrico do polímero de fabricação, seus grupos poliméricos tenderão a ficar, predominantemente, desprotonados e a carga superficial elétrica apresentada pela membrana será negativa. Esse fato faz com que haja interações eletrostáticas, tanto entre os poros da membrana, quanto entre a membrana e alguns solutos presentes na corrente de alimentação, resultando, no último caso, em repulsão para solutos carregados negativamente e atração para aqueles carregados positivamente (Arola *et al.*, 2017; Taheran *et al.* 2016).

Nghiem e Hawkes (2007) utilizando membranas dos tipos NF270 e NF90, ambas de poliamida, constataram que ao aumentar o pH de operação de 4 para 8, as membranas passavam a apresentar cargas superficiais elétricas cada vez mais negativas, devido a

dissociação dos grupos carbonila presentes na composição das duas membranas. Childress e Elimelech (2000), Arola *et al.* (2017) e Lin (2013) também reportaram potenciais elétricos negativos ao empregarem membranas de NF de poliamida em seus estudos.

O fluxo de permeado através da membrana origina, inevitavelmente, um fenômeno chamado de concentração-polarização (CP), que consiste numa zona onde se desenvolve um gradiente de concentração de solutos, sendo essa concentração maior nas proximidades da superfície da membrana e que vai diminuindo com o distanciamento da superfície.

A zona de concentração-polarização (ZCP) é responsável pela redução inicial rápida do fluxo de permeado, uma que que, aumenta a taxa de convecção de solutos, podendo esse fluxo, posteriormente, estabilizar-se ou continuar decrescendo caso haja outros fatores que contribuam para a sua redução, conforme pode ser observado na Figura 3.6 (Mierzwa, 2018b; Schneider e Tsutiya, 2001).

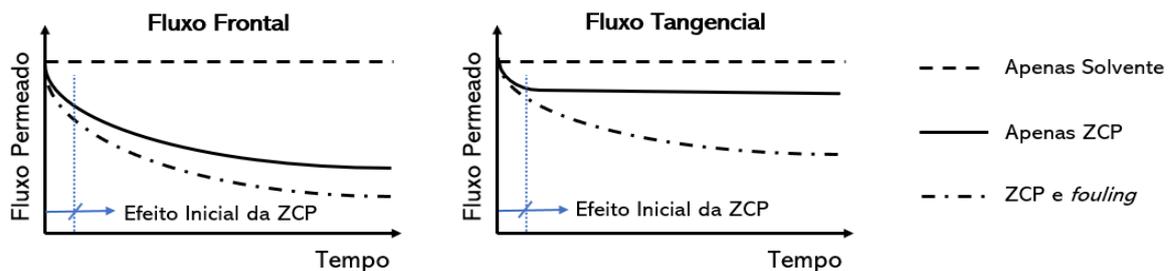


Figura 3.6 – Esquema de redução de fluxo para diferentes operações e mecanismos (Habert *et al.*, 2006).

A estabilização do fluxo de permeado quando a alimentação é tangencial à membrana e quando ocorre apenas a concentração-polarização, neste caso, deve ser atribuída à intensificação dos movimentos difusivos dos compostos presentes na ZCP, resultado da elevação da concentração de solutos nas proximidades da superfície da membrana, oriunda do processo de separação. Esse aumento dos movimentos difusivos afetará a concentração de solutos na ZCP até um ponto de equilíbrio, onde a concentração de solutos na ZCP permanecerá inalterável e a taxa de convecção de solutos (J_c) em direção à membrana se igualará à taxa de difusão (J_d) em direção ao seio da solução de alimentação, conforme ilustra a Figura 3.6 (Mierzwa, 2018b).

Hajibabania *et al.* (2011) atribuíram a diminuição da retenção de sais, durante seus experimentos com uma membrana do tipo NF270, ao fenômeno de CP. Em seu estudo, ele concluiu, assim como outros autores (Azais *et al.* 2014; Li e Elimelech, 2004; Nghiem e Hawkes, 2009), que a CP em uma membrana com alta deposição de solutos na sua superfície dificulta os movimentos difusivos dos solutos, devido ao aprisionamento desses solutos no depósito formado, resultando no aumento da concentração de solutos próximo à superfície da membrana e facilitando a permeação desses através da membrana.

3.3 – MECANISMOS DE REJEIÇÃO DE PSM

Outro parâmetro importante a se analisar no PSM é a rejeição de solutos (R), cuja fórmula está representada na Equação 3.8. Em PSMs, o percentual de rejeição não deve ser analisado unicamente, sendo importante identificar os mecanismos de rejeição de solutos envolvidos na separação, quais sejam: a exclusão pelo tamanho (estérica), as interações hidrofóbicas/hidrofílicas soluto-soluto e/ou soluto-membrana, e as interações eletrostáticas.

$$R(\%) = \frac{C_A - C_P}{C_A} \cdot 100 [\%] \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde: R: Rejeição do soluto; C_A : Concentração do soluto na corrente de alimentação; C_P : Concentração do soluto na corrente de permeado;

Para analisar as interações hidrofílicas/hidrofóbicas entre solutos e membrana, deve-se verificar, além das características da membrana (material da membrana, hidrofobicidade/hidrofílicidade da membrana, ângulo de contato), se os solutos possuem comportamento hidrofóbico ou hidrofílico em uma determinada condição operacional, representado por seu coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), dado, na maioria das vezes, em escala logarítmica (Equação 3.9).

$$\log K_{ow} = \log \left(\frac{C_o}{C_w} \right) \quad (\text{Equação 3.9})$$

Onde: $\log K_{ow}$: Coeficiente de partição octanol-água, em escala logarítmica; C_o : Concentração do soluto em octanol; C_w : Concentração do soluto em água;

Esse coeficiente relaciona as concentrações de soluto em octanol (C_o), fase apolar, e em água (C_w), fase polar. Quanto maior for o valor do coeficiente de partição, significa que o soluto tende a se distribuir mais na fase apolar que na fase polar, dessa forma, a molécula pode ser considerada hidrofóbica, caso contrário, a molécula é considerada hidrofílica. As interações hidrofóbicas/hidrofílicas podem se configurar em importante mecanismo de rejeição de solutos, sobretudo, quando os solutos são eletricamente neutros.

Fármacos que possuem $\log K_{ow} < 2,5$ são caracterizados por possuírem baixa tendência de adsorção na biomassa, aqueles que apresentam $\log K_{ow}$ entre 2,5 e 4,0, possuem uma tendência moderada de adsorção pela biomassa e os fármacos que possuem $\log K_{ow} > 4,0$ têm um grande potencial de serem encontrados adsorvidos nos sólidos presentes nas águas residuária (Rogers, 1996; Ter Laak *et al.*, 2005). O valor do K_{ow} é significativamente influenciado pelo pH da solução, sendo necessário corrigi-lo para valores de pH diferentes.

Sabe-se que a maioria das membranas de poliamida são hidrofóbicas, logo, essa característica faz com que elas tenham uma tendência a adsorverem solutos hidrofóbicos em sua estrutura, seja na superfície ou em seus poros ou em sua matriz interna. Membranas porosas costumam adsorver mais moléculas hidrofóbicas que membranas densas, por possuírem, geralmente, uma maior permeabilidade que proporciona um aumento da possibilidade desse tipo de soluto alcançar a membrana (Garcia-Ivars *et al.*, 2017).

Outro fato que deve ser mencionado é que a hidrofobicidade de alguns solutos pode fazer com que esses sejam facilmente adsorvidos pela matéria orgânica hidrofóbica presente na matriz de alimentação, enquanto a hidrofílicidade de outros solutos pode fazer com que esses sejam facilmente carregados pela matriz utilizada como alimentação (Taheran *et al.*, 2016; Minella *et al.*, 2018).

Wang *et al.* (2018) relataram que alguns compostos neutros, como a CBZ, que também é hidrofóbico, não apresentam remoções satisfatórias ao passarem por unidade de tratamento biológico com lodos ativados. Isso está associado, segundo os autores, não só à baixa biodegradabilidade desse composto pelos lodos ativados presentes, como também à adsorção desse soluto hidrofóbico pela biomassa hidrofóbica presente na unidade de tratamento com lodos ativados, que podem juntos serem carregados com o efluente da unidade e, dessa forma, contribuir para a ineficiência de remoção de CBZ por essa etapa biológica de tratamento.

Azais *et al.* (2014) compararam as rejeições de compostos hidrofóbicos por membranas dos tipos NF270 e NF90, utilizando como matrizes de alimentação água ultrapura do tipo Milli-Q e permeado de BRM. Os autores relataram rejeições superiores nas operações que empregaram permeado de BRM como matriz de alimentação, atribuindo esse resultado às interações soluto-soluto, por meio de pontes de hidrogênio, entre os compostos orgânicos e as macromoléculas orgânicas presentes na matriz, ambos hidrofóbicos.

Como já mencionado, a maioria das membranas poliméricas apresentam potencial zeta (PZ) negativo em pH neutro. Desse modo, com enfoque nas interações eletrostáticas possíveis, pode se dizer que os solutos, que nas condições de operação apresentarem carga elétrica positiva (protonados), serão atraídos pela membrana, resultando, geralmente, em seu acúmulo na superfície da membrana, em uma maior difusão desses solutos protonados no interior da mesma e em menores índices de rejeição. Por sua vez, solutos carregados negativamente, sob as mesmas condições operacionais, serão repelidos pela membrana, resultando, desse modo, em maiores percentuais de rejeições (Taheran *et al.* 2016).

Azais *et al.* (2016) analisaram a rejeição de quatro compostos com comportamentos químicos distintos nas condições operacionais adotadas (pH do meio igual a 8): um hidrofílico e um hidrofóbico, ambos neutros; um que apresentava carga elétrica positiva no pH adotado e outro com carga elétrica negativa no pH utilizado. Foi usada água ultrapura como matriz de alimentação de uma membrana do tipo NF270. Os autores concluíram que a rejeição do composto carregado positivamente (em torno de 50%) foi inferior a rejeição do composto hidrofóbico e neutro (igual a 70%) que, por sua vez, foi inferior a rejeição do composto carregado negativamente (equivalente à 90%).

De forma similar, Garcia-Ivars *et al.* (2017), utilizando uma membrana NF270 e permeado de tratamento biológico de esgoto por BRM, em pH igual a 7, como matriz de alimentação, observaram que as rejeições de compostos não-ionizados foram inferiores as rejeições de compostos que se ionizaram com carga elétrica negativa, devido à repulsão eletrostática entre esses últimos e a membrana carregada negativamente.

Um modo de prever se uma substância irá ionizar e qual tipo de carga irá adquirir é por meio da verificação da sua constante de dissociação ácida (pKa) e de seus grupos funcionais. A constante de dissociação ácida corresponde ao pH onde substância encontrara-se 50%

ionizada e 50% não-ionizada, não possuindo carga superficial elétrica líquida, portanto, eletricamente neutra. A depender do grupo funcional, quando o pH do meio é maior que o pKa do composto, significa que predominará a sua fase ionizada e o mesmo apresentará carga superficial elétrica líquida, geralmente, negativa, entretanto, quando o pH do meio é menor que o pKa do composto, poderá o composto apresentar uma carga elétrica positiva ou não se ionizar, possuindo um comportamento elétrico neutro.

Vale salientar que solutos polares, mesmo sendo eletricamente neutros, poderão também ser rejeitados pela membrana por meio por interações eletrostáticas, porém, esse não será o mecanismo de rejeição predominante para esses tipos de moléculas, onde as interações hidrofóbicas/hidrofílicas e exclusão estérica serão mais atuantes em suas rejeições.

A rejeição de solutos pelo efeito da exclusão estérica é influenciado não apenas pelo tamanho das moléculas, mas também pelas interações eletrostáticas e hidrofóbicas/hidrofílicas desenvolvidas entre os compostos presentes na matriz e a membrana. A exclusão por tamanho é o mecanismo mais atuante na rejeição de solutos eletricamente neutros e/ou hidrofílicos, sendo o último caso devido ao desenvolvimento da camada de solvatação ao redor da molécula, que aumenta seu diâmetro molecular. Esse mecanismo fica mais evidente quando a massa molar do soluto (MM) é superior a massa molar de corte (*cut-off*) (MMCO) da membrana.

Hajibabania *et al.* (2011) observaram que a rejeição de compostos por uma membrana do NF270 foi influenciada pela MM dos solutos presentes na matriz de alimentação, sendo os solutos com maiores MM mais rejeitados pela membrana pelo mecanismo de exclusão estérica. Além disso, para solutos com MMs próximas, aqueles que apresentaram características hidrofóbicas foram menos rejeitados, visto que, esses eram mais facilmente adsorvidos pela superfície da membrana também hidrofóbica, ao contrário dos compostos hidrofílicos que, além de desenvolverem a camada de solvatação, não possuíam afinidade com a membrana empregada, fazendo com que a exclusão estérica fosse atuante na rejeição desses compostos.

Lin (2017) ressaltou em sua pesquisa que a exclusão estérica é um mecanismo fundamental para rejeição de compostos em membranas densas ou apertadas, independente se esses compostos se ionizam ou não. Utilizando membranas de nanofiltração, NF90 e NF270, e de

osmose reversa, XLE, para tratar matriz sintética e alguns fármacos, o autor constatou aumentos das rejeições dos fármacos quando a matriz foi tratada com as membranas NF270 e XLE, basicamente associado à maior exclusão estérica oferecida por essas duas membranas. Lin *et al.* (2018) chegou a conclusões semelhantes e ressaltou que a alta deposição de solutos na superfície da membrana contribui para a atenuação da exclusão estérica, uma vez que, serviu como uma barreira complementar na superfície da membrana, aumentando as rejeições de alguns compostos, sobretudo, por membranas apertadas.

Uma previsão da remoção de fármacos por PSM é proposta por Taheran *et al.* (2016) e apresentada na Tabela 3.3. Os autores demonstram como os mecanismos e interações já apresentados irão influenciar no grau de rejeição desses compostos. Além disso, eles presumiram que a membrana desenvolverá uma carga elétrica superficial negativa e que as substâncias ficarão ionizadas com carga superficial elétrica negativa quando o pH for superior ao pKa.

Tabela 3.3 – Previsão qualitativa da rejeição de fármacos por PSM (Taheran *et al.*, 2016, modificada).

Hidrofobicidade/ Hidrofilicidade	Massa Molar (MM)	Carga	Tamanho Molecular (MM _d)	Mecanismos	Rejeição Prevista
Log K _{ow} < 2 (Hidrofílica)	MM > MMCO	pH > pKa	MM _d > Poro Membrana	EE*, RE*	Muito alta
			MM _d < Poro Membrana	EE, RE	Alta – Muito alta
		pH < pKa	MM _d > Poro Membrana	EE	Moderada - Alta
			MM _d < Poro Membrana	EE	Baixa - Moderada
	MM < MMCO	pH > pKa	MM _d > Poro Membrana	RE	Moderada – Alta
			MM _d < Poro Membrana	RE	Baixa – Moderada
		pH < pKa	MM _d > Poro Membrana	-	Baixa
			MM _d < Poro Membrana	-	Baixa
Log K _{ow} > 2 (Hidrofóbica)	MM < MMCO	pH < pKa	MM _d < Poro Membrana	-	Muito Baixa
			MM _d > Poro Membrana	-	Baixa
		pH > pKa	MM _d < Poro Membrana	RE	Baixa – Moderada
			MM _d > Poro Membrana	RE	Moderada – Alta
	MM > MMCO	pH < pKa	MM _d < Poro Membrana	EE	Baixa – Moderada
			MM _d > Poro Membrana	EE	Moderada – Alta
		pH > pKa	MM _d < Poro Membrana	EE, RE	Alta – Muito alta
			MM _d > Poro Membrana	EE, RE	Muito alta

*EE: Exclusão Estéiicca; RE: Repulsão Eletrostática.

3.4 – OBSTRUÇÃO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS

As interações passíveis de ocorrerem durante o processo de separação por membranas podem desencadear, além do fenômeno de concentração-polarização, um outro fenômeno importante: o *fouling*.

O *fouling* consiste no acúmulo (reversível ou irreversível) de material retido na membrana, podendo ser de natureza biológica (*biofouling*), orgânica ou inorgânica, e é considerado uma das principais causas de redução do fluxo de permeado durante o processo de separação por membranas.

O *fouling* inorgânico é atribuído a retenção de sais minerais, como, por exemplo, sais de cálcio e de magnésio, que se aderem à membrana, seja por exclusão estérica ou por interações eletrostáticas. Uma alta permeabilidade hidráulica e uma grande rejeição de sais, sobretudo por NF e OR, podem contribuir para que os compostos inorgânicos atinjam seu limite de solubilidade, uma vez que, os sais estão se concentrando na solução de alimentação e, de maneira contínua, saturando-a, podendo originar, precipitado químico sobre a membrana. Essa camada precipitada pode comprometer a operação de várias formas: reduzindo a eficiência da membrana em reter determinados solutos, diminuindo o fluxo de permeado e até mesmo inviabilizar seu uso, visto que, o desenvolvimento de uma camada incrustante, pode demandar pressões de operação cada vez maiores que, por sua vez, podem compactar a membrana e, em alguns casos, levá-la ao colapso.

Já o *biofouling* e o *fouling* orgânico são resultantes do acúmulo de microrganismos e matéria orgânica, respectivamente. O primeiro, por ser de natureza biológica, é desenvolvido mais lentamente, já o último, está relacionado com a adsorção/retenção pela membrana de matéria orgânica presente na alimentação, sobretudo, hidrofóbica. Os impactos desses fenômenos sobre o processo são significativos, sendo os principais: aumento da espessura da membrana, com conseqüente redução do fluxo, degradação de componentes do módulo e contaminação do permeado. Vale ressaltar que, tanto na presença do *biofouling*, quanto na presença do *fouling* orgânico, a membrana tende a adsorver solutos hidrofóbicos que podem afetar os índices de rejeição desses componentes.

A formação da torta (tipo de *fouling*) é um fenômeno inevitável durante o PSM com matrizes diferentes de água pura e consiste na deposição inicial de solutos de dimensão maior que a do poro da membrana e a formação de uma primeira camada com textura gelatinosa que funcionará como uma barreira seletiva complementar. Poderão ficar retidas na torta, substâncias com diâmetro maior que o do poro da torta (nesse caso, o mecanismo é a exclusão estérica) e substâncias menores que os seus poros que poderão ficar aderidas no interior dos poros por meio de uma variedade de interações e fenômenos (eletrostáticas, adsorção, hidrofobicidade etc.).

A formação da torta implica em aumento da espessura da membrana e diminuição do diâmetro dos seus poros, implicando na redução inicial de fluxo de permeado através da membrana, além de influenciar na rejeição de solutos. Na Figura 3.7 estão representados os fenômenos que podem ocorrer durante o PSMs, como a concentração-polarização e o *fouling*.

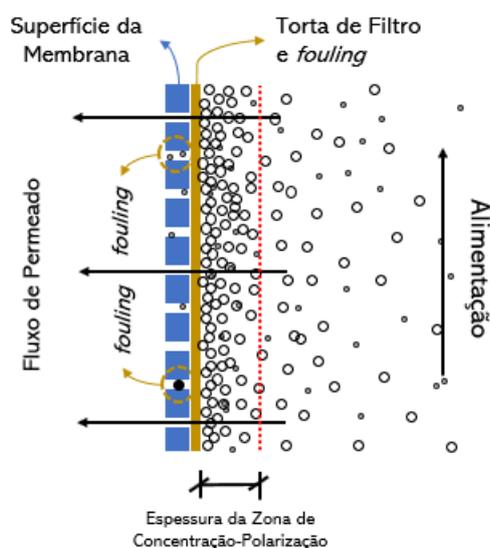


Figura 3.7 – Representação da zona de polarização-concentração, do *fouling* e da torta (Habert *et al.*, 2006).

Os impactos do *fouling* já foram reportados por diversos autores (Nghiem e Hawkes, 2007; Comerton *et al.*, 2008; Simon *et al.*, 2013; Azais *et al.*, 2016; Lin *et al.*, 2018) que utilizaram, tanto matrizes sintéticas, quanto matrizes reais, em PSM e são objetos de estudos devido as múltiplas interações que podem desencadear entre o soluto, a matriz de alimentação utilizada e a membrana empregada na operação.

Simon *et al.* (2013), por exemplo, explica como o *fouling* é formado na superfície da membrana. Inicialmente, há a atração e o acúmulo de cátions bivalentes e trivalentes na superfície da membrana carregada negativamente, nas condições usuais de operação. Esse acúmulo contínuo de cátions vai neutralizando a carga elétrica superficial negativa da membrana, resultando, dessa maneira, na diminuição da repulsão da matéria orgânica, predominantemente negativa, presente na matriz e facilitando seu acúmulo na superfície da membrana, gerando como impactos: a diminuição do poro da membrana, o aumento da espessura da membrana, as diminuições da permeabilidade hidráulica e do fluxo de permeado, e o aumento da PTM ao longo da operação.

Na pesquisa desenvolvida por Comerton *et al.* (2009), os autores investigaram a influência do *fouling* e da concentração de cátions na rejeição de alguns microcontaminantes emergentes por uma membrana de nanofiltração empregada para tratar duas matrizes de alimentação: água ultrapura do tipo Milli-Q e permeado de BRM. Os autores concluíram que, quando a membrana operou com água ultrapura, a concentração de cátions não impactou nas rejeições dos microcontaminantes emergentes, porém, a inserção de matéria orgânica na matriz contribuiu para a formação de um *fouling* que aumentou os percentuais de rejeição dos microcontaminantes emergentes, se comparadas as rejeições obtidas na ausência de matéria orgânica na matriz. Já quando foi utilizado permeado de BRM como matriz de alimentação, o aumento da concentração de cátions promoveu a redução das rejeições dos microcontaminantes emergentes, uma vez que, aumentavam a força iônica da matriz e, conseqüentemente, dificultava a formação de complexos, por meio de pontes de hidrogênio, entre o soluto e a matéria-orgânica presente, essenciais para retenção dos compostos pela membrana.

Para minimizar os impactos do *fouling* nos PSMs, limpezas são empregadas nas membranas. As membranas de baixa pressão são operadas, geralmente, com sistema de retrolavagem, de modo que o permeado seja conduzido através da membrana na direção contrária ao fluxo de alimentação, no intuito de remover os sólidos retidos na superfície da membrana. Em alguns casos, utiliza-se ar para auxiliar no processo e/ou se faz a retrolavagem com aditivos químicos. No caso das membranas de alta pressão dispostas em módulos do tipo espiral, o sistema de retrolavagem não se aplica. Desse modo, o processo de limpeza dessas membranas é realizado utilizando soluções químicas em fluxo contínuo, de acordo com as recomendações do fabricante.

A limpeza química apropriada é capaz de remover o *fouling* reversível das membranas de NF e OR e, desse modo, o *fouling* irreversível é o principal fator que determina a vida útil da membrana. A vida útil das membranas depende de fatores internos, como temperatura, tipo do material de fabricação da membrana, condições de conservação, e fatores externos associados à operação, ao pré-tratamento da matriz de alimentação, ao tipo de limpeza química empregada e à frequência dessa limpeza. A frequência de limpeza é adotada levando-se em consideração a qualidade da matriz de alimentação e o tipo de pré-tratamento empregado nessa matriz. Dessa forma, o pré-tratamento se torna fundamental no desempenho e na redução dos custos operacionais dos PSMs, já que a falta de pré-tratamento adequado da matriz pode elevar a frequência de limpeza, desencadeando aumentos dos custos de manutenção e do tempo de inatividade do sistema (Chen *et al.*, 2004).

O tipo de pré-tratamento vai depender do tipo da fonte de água (água subterrânea, água salina, água superficial, água residuária) utilizada, podendo envolver a adição de reagentes químicos, o ajuste de pH, a adição de coagulantes, a sedimentação, a clarificação, a adsorção em carvão ativado ou um polimento final, como por exemplo, o próprio tratamento por membranas. Em muitos sistemas se faz a aplicação de membranas de baixa pressão, tais como, MF e UF, para pré-tratar a matriz de alimentação das membranas de alta pressão, como a NF e a OR (AMTA, 2010).

Simon *et al.* (2013) investigaram o impacto da limpeza alcalina com hidróxido de sódio (NaOH) durante seus experimentos com membranas de NF e perceberam que a limpeza alcalina empregada aumentava não só a repulsão entre a matéria orgânica e a superfície da membrana, como também a repulsão entre os poros da membrana, resultando no aumento da porosidade. Com isso, houve aumentos do fluxo e da recuperação de permeado e diminuição da rejeição de sais, uma vez que, aumentou-se a capacidade de permeação pela membrana. Vanysacker *et al.* (2014) e Fujioka *et al.* (2015) também obtiveram aumento da permeabilidade hidráulica e redução das rejeições de sais pelas membranas empregadas em suas pesquisas após o uso de limpezas alcalinas com hidróxido de sódio. A limpeza alcalina tem por objetivo remover contaminantes orgânicos que se depositaram na superfície da membrana.

Vale ressaltar ainda que, mesmo que o pH durante a operação seja neutro e toda solução de limpeza alcalina tenha sido removida, a membrana não retorna à sua porosidade inicial ou

anterior, visto que, o poro não volta imediatamente às suas condições normais (Simon *et al.*, 2013). Segundo Simon *et al.* (2012) e Liikanen *et al.* (2002), o emprego de uma limpeza ácida após uma limpeza alcalina pode diminuir, porém não anular completamente, os impactos da limpeza alcalina sobre a membrana, visto que, a limpeza ácida tem o potencial de neutralizar as cargas negativas ou desprotonadas presentes nos poros da membrana, diminuindo a repulsão entre esses e, conseqüentemente, a porosidade da membrana.

3.5 – O MODELO DE HERMIA

Existem alguns modelos empíricos que buscam identificar o tipo de acúmulo (interno ou externo à superfície da membrana) que irá predominar durante o PSM e permitir avaliar, qualitativamente, a atuação de diferentes mecanismos de *fouling* na rejeição de solutos. Dentre os modelos matemáticos propostos, está o modelo empírico de Hermia (1982).

O modelo de Hermia foi, originalmente, desenvolvido para sistemas que operam com escoamento frontal e sob pressão constante, incluindo as diversas possibilidades de *fouling* e considerando a redução contínua do fluxo até zero (Hermia, 1982). Tal modelo foi adaptado por Field *et al.* (1995) e Vincent-Vela *et al.* (2009) para a aplicação em sistemas com fluxo tangencial. Vale salientar que na condição adaptada por Field *et al.* (1995) e Vincent-Vela *et al.* (2009), o fluxo não se reduz a zero, mas sim atinge, teoricamente, a condição de um estado estacionário ou estabilizado.

Na prática, a condição de estado estabilizado de fluxo não é completamente atingida, uma vez que, com tempos de operação tendendo ao infinito, o fluxo de permeado é reduzido lentamente, até alcançar um fluxo nulo. Dessa forma, as considerações de Hermia referentes à redução de fluxo para sistemas com fluxo frontal também podem ser aplicadas para sistemas com fluxo tangencial (Vicent-Vela *et al.*, 2008). No modelo adaptado de Hermia para operações com fluxo tangencial (Field *et al.*, 1995; Vincent-Vela *et al.*, 2009) considera-se que os solutos são esféricos e que a membrana é plana com poros distribuídos uniformemente.

O modelo adaptado de Hermia para operações com fluxo tangencial (Field *et al.*, 1995; Vincent-Vela *et al.*, 2009) segue a utilização de um critério para a identificação dos mecanismos de *fouling* predominantes, mediante o parâmetro “n” que pode assumir quatro valores: n=0 (bloqueio de poros devido à formação de torta); n=1 (bloqueio parcial,

intermediário ou incompleto); $n=1,5$ (bloqueio interno de poros, padrão ou de estreitamento dos poros) e $n=2$ (bloqueio completo dos poros).

O mecanismo de bloqueio de poros devido à deposição externa com formação de torta ($n=0$) ocorre quando os solutos da solução são, inicialmente, maiores que os poros da membrana e sua concentração molar é elevada, acarretando a deposição de substâncias na superfície da membrana e na formação da torta. Nesse caso, o material acumulado não tem influência sobre os poros, portanto, não reduz a área dos mesmos e, sendo assim, a torta (*fouling* externo), como já mencionado anteriormente, servirá como uma barreira seletiva complementar.

No bloqueio de poros parcial, incompleto ou intermediário ($n=1$), os solutos são maiores que o diâmetro do poro da membrana, logo, não penetram dentro da estrutura porosa; dessa forma, ocorrerá o *fouling* superficial (*fouling* externo). Nessa situação, considera-se que algumas moléculas podem se agrupar a outras já presentes e aderidas à superfície e/ou ao poro, demonstrando que nem todas as moléculas que vão em direção à membrana causarão o bloqueio dos seus poros ou se depositarão na sua superfície.

No mecanismo de bloqueio interno ou padrão dos poros, ou de estreitamento dos poros ($n=1,5$), os solutos são menores que os poros da membrana, podendo depositar-se no seu interior, causando o bloqueio parcial interno e/ou o estreitamento dos mesmos, caracterizando um *fouling* interno.

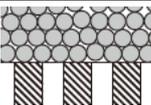
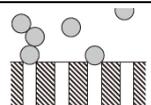
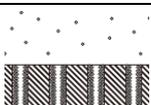
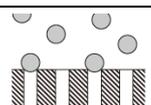
No bloqueio completo dos poros ($n=2$), os solutos presentes na solução também são maiores do que os poros da membrana, ocorrendo o *fouling* superficial (*fouling* externo). Diferente do bloqueio intermediário, nesse caso, não é considerado que as moléculas irão sobrepor-se umas nas outras, ou seja, cada uma delas atingirá ou a superfície, ou o poro da membrana, logo, formando, essencialmente, uma monocamada.

Os mecanismos de *fouling* abordados pelo modelo adaptado de Hermia para operações com fluxo tangencial (Field *et al.*, 1995; Vincent-Vela *et al.*, 2009) e as equações linearizadas associadas a cada caso são demonstrados no Tabela 3.4 e na Equação 3.10 é demonstrada a equação diferencial geral do modelo matemático abordado.

$$-\frac{dJ_p}{dt} = K \cdot (J_p - J_{pss}) \cdot J_p^{2-n} \quad (\text{Equação 3.10})$$

Onde: K: constante fenomenológica do modelo; J_{pss} : fluxo de permeado estabilizado, que, na adaptação, equivale a zero; J_p : fluxo de permeado no instante t; t: tempo;

Tabela 3.4 – Mecanismos de *fouling* pelo modelo adaptado de Hermia para operações com fluxo tangencial (Field *et al.*, 1995; Vincent-Vela *et al.*, 2009).

Modelo	Ilustração	Equação de Hermia Linearizada
n = 0 (Formação da torta)		$\frac{1}{J_p^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_t \cdot t$ (Equação 3.11)
n = 1 (Bloqueio parcial)		$\frac{1}{J_p} = \frac{1}{J_0} + k_p \cdot t$ (Equação 3.12)
n = 1,5 (Bloqueio interno)		$\frac{1}{J_p^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + k_i \cdot t$ (Equação 3.13)
n = 2 (Bloqueio completo)		$\ln J_p = \ln J_0 - k_c \cdot t$ (Equação 3.14)

Legenda: J_p = Fluxo do permeado [$L^3/L^2/T$]; J_0 = Fluxo inicial (membrana limpa) [$L^3/L^2/T$]; k = constante do mecanismo; t = tempo [T].

Lançando-se, em plano cartesiano, os dados de fluxos de permeado (J_p) em cada tempo (t), conforme as Equações 3.9 a 3.12, obtêm-se traçados retilíneos cujos coeficientes angulares corresponderão as constantes fenomenológicas de cada modelo avaliado. A determinação da predominância de um dos mecanismos de *fouling* apresentados por Hermia (1982) é feita mediante a avaliação do coeficiente de regressão linear (R^2) gerado por cada um dos modelos avaliados. Dessa forma, o mecanismo de *fouling* predominante pode ser considerado aquele cujo valor de R^2 foi mais próximo de 1.

3.6 – CARBAMAZEPINA – CARACTERÍSTICAS E REMOÇÃO EM PSM

A carbamazepina é um medicamento anticonvulsivante e antidepressivo que pode ser usado no tratamento de doenças neurológicas, de distúrbio bipolar, de dores crônicas causadas por problemas nos nervos e de síndromes de abstinência (Brasil, 2013). Pode ser encontrado pelos nomes comerciais: Tegrezin®, Tegretard®, Tegrex®, Carmazin®, Tegretol®, Tegretol CR®, Vate®, Uni Carbamaz®. Na Tabela 3.5 estão as principais propriedades físico-químicas e farmacológicas da carbamazepina.

Tabela 3.5 – Propriedades físico-químicas e farmacológicas da carbamazepina.

Fórmula	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	
Número CAS	298-46-4	
Solubilidade em água à 25°C (mg/L) ^a	17,7	
Tempo de meia-vida (t _{1/2}) ^a	25–65 h	
Massa Molar (g/mol) ^{a,b,c}	236,3	
pKa ^{b,c,d,e,f}	13–13,9	
Dimensões Moleculares	Comprimento (nm) ^{e,f,g,h}	0,87–1,20
	Altura (nm) ^{f,g}	0,35–0,53
	Largura (nm) ^{e,f,g,h}	0,51–0,73
Log K _{ow} ^{b,c,e,i,j,k}	2,25–2,67 [*]	
Carga Elétrica em pH 7–8 ^{b,d,e,f}	Neutro	
Biodegradabilidade (K _{bio}) ^{c,l}	< 0.01 (Remoção biológica < 20%)	
Excreção ^a	72% é absorvido e metabolizado no fígado, 28% é excretado nas fezes	
Metabólitos na urina ^a	Exemplos: CBZ, CBZ-epóxi, CBZ-diol, CBZ-acridan, 2-OH-CBZ, 3-OH-CBZ	

Legenda: pKa = constante de dissociação ácida; Log Kow = coeficiente de partição octanol-água; Log Kow > 2: hidrofóbico; Log Kow < 2: hidrofílico;

^a Hai *et al.* 2018; ^b Azaïs *et al.* 2016; ^c Arola *et al.* 2017; ^d Gur-Reznik *et al.* 2011; ^e Taheran *et al.* 2016; ^f Hajibabania *et al.* 2011; ^g Nghiem e Hawkes 2007; ^h Comerton *et al.* 2008; ⁱ Kimura *et al.* 2004; ^j Comerton *et al.* 2009; ^k Wang *et al.* 2018; ^l Abegglen *et al.* 2009.

A CBZ é considerada um dos microcontaminantes emergentes mais presentes em matrizes ambientais (Arye *et al.*, 2011; Luo *et al.*, 2014), com concentrações de ng/L a µg/L. A carbamazepina apresenta impacto negativo no meio ambiente em termos de prevalência e toxicidade, visto que, é um composto biologicamente estável (Joss *et al.*, 2006; Daneshvar *et al.*, 2010; Wille *et al.*, 2011; Abbt-Braun *et al.*, 2014; Cavalcanti, 2017; Lim *et al.*, 2017, Wang *et al.*, 2018), possuindo baixa biodegradabilidade, baixa adsorção e elevada persistência, tanto em ambientes artificiais, quanto em ambientes naturais.

A depender do tempo de exposição e nível de concentração, a CBZ gera efeitos adversos em alguns organismos, especialmente, aquáticos, como por exemplo: mortalidade de algumas espécies de cladóceros e de embriões e larvas de peixes-zebra; inibição de crescimento de algumas algas; alteração morfológica de alguns cnidários; e, aumento da produção de esporos de fundos da espécie *Glomus intraradices* (Ferrari *et al.*, 2003; Han *et al.*, 2006; Jos *et al.*, 2003; Hillis *et al.*, 2008; Quinn *et al.*, 2008).

Na Tabela 3.6 podem ser observadas as concentrações de CBZ em alguns sistemas aquáticos ao redor do mundo e na Tabela 3.7 estão alguns efeitos adversos da CBZ em alguns organismos aquáticos expostos a concentrações desse composto.

Tabela 3.6 – Concentrações de CBZ (ng/L) em estações de tratamento de esgoto, águas superficiais e águas subterrâneas.

País	Efluente de ETE	Água Superficial	Água Subterrânea
Canadá	33-426 ^{a,b,c,d}	0,7-126 ^{a,b,e}	10-49 ^{f,g}
Alemanha	1075-6300 ^{h,i,j,k}	81-1100 ^{i,k,l}	1-100 ^{m,n}
Japão	81-86 ^{o,p,q}	0,1-34,7 ^{p,r}	1,64-97 ^{p,r}
Coréia do Sul	73-729 ^{s,t}	6-61 ^{s,t,u,v}	Não disponível
Taiwan	290-960 ^{w,x}	0,5-120 ^w	Não disponível
Inglaterra	152-4596 ^{y,z,aa}	9-327 ^{oy,z,bb,cc}	425-3600 ^{dd}
Estados Unidos	33-270 ^{ee,ff,gg,hh}	2-172 ^{ff,hh,ii,jj}	1,5-42 ^{kk,ll}
Brasil	1550 ^{mm,nn,oo,pp,qq,rr,ss}	43-620 ^{mm,nn,oo,pp,qq,rr,ss}	Não disponível

^a Metcalfe *et al.*, 2003; ^b Miao e Metcalfe, 2003; ^c Miao *et al.*, 2005; ^d Gagné *et al.*, 2006; ^e Yu *et al.*, 2007; ^f Gottschall *et al.*, 2012; ^g Edwards *et al.*, 2009; ^h Heberer, 2002; ⁱ Hummel *et al.*, 2006; ^j Ternes *et al.*, 2003; ^k Ternes, 1998; ^l Wiegel *et al.*, 2004; ^m Musolf *et al.*, 2009; ⁿ Osenbruck *et al.*, 2007; ^o Okuda *et al.*, 2008; ^p Nakada *et al.*, 2007; ^q Nakada *et al.*, 2008; ^r Kuroda *et al.*, 2011; ^s Choi *et al.*, 2008; ^t Behera *et al.*, 2011; ^u Kim *et al.*, 2009; ^v Yoon *et al.*, 2010; ^w Chen *et al.*, 2008; ^x Lin *et al.*, 2005; ^y Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009; ^z Zhang e Zhou, 2007; ^{aa} Zhou *et al.*, 2009; ^{bb} Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2008; ^{cc} Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2007; ^{dd} Stuart *et al.*, 2012; ^{ee} Guo e Krasner, 2009; ^{ff} Spongberg e Witter, 2008; ^{gg} Vanderford e Snyder, 2006; ^{hh} Glassmeyer *et al.*, 2005; ⁱⁱ Kolpin *et al.*, 2004; ^{jj} Conley *et al.*, 2008; ^{kk} Katz *et al.*, 2009; ^{ll} Fram e Belitz, 2011; ^{mm} Gibs *et al.*, 2013; ⁿⁿ Zhang *et al.*, 2007; ^{oo} Campanha *et al.*, 2015; ^{pp} Américo *et al.*, 2012; ^{qq} Stumpf *et al.*, 1999; ^{rr} Thomas *et al.*, 2014; ^{ss} Brown *et al.*, 2006.

Tabela 3.7 – Efeitos adversos da exposição de CBZ em organismos aquáticos.

Espécies	Efeitos Adversos	Tempo de Exposição
Pulgas D'Água	-	-
<i>Daphnia magna</i>	Mortalidade ^a	2 dias
	Inibição parcial da mobilidade ^b	2 dias
	Imobilização completa ^c	2 dias
<i>Chironomus dilutus</i>	Dificuldade de sobrevivência ^d	10 dias
<i>Hyalella azteca</i>	Afeta o crescimento ^d	10 dias
<i>Brachionus calyciflorus</i>	Inibe a reprodução ^b	2 dias
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Inibe a reprodução ^b	7 dias
Bactérias	-	-
<i>Aliivibrio fischeri</i>	Emissão de bioluminescência ^b	30 min
<i>Vibrio fischeri</i>	Emissão de bioluminescência ^c	5 min
Algas	-	-
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inibição do crescimento ^c	1 dia
<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Inibição do crescimento ^e	3 dias
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Inibição do crescimento ^b	4 dias
Peixe-Zebra	-	-
<i>Danio rerio</i>	Afeta o desenvolvimento ^f	3 dias
	Morte de embriões e larvas ^b	10 dias
Micorrizas	-	-
<i>Glomus intraradices</i>	Afeta a produção de esporos ^g	28 dias
Planta Aquática	-	-
<i>Lemna minor</i>	Inibição do crescimento ^e	7 dias
Cnidários	-	-
<i>Hydra attenuate</i>	Mudanças morfológicas ^h	4 dias

^a Han *et al.*, 2006; ^b Ferrari *et al.*, 2003; ^c Jos *et al.*, 2003; ^d Dussault *et al.*, 2008; ^e Cleuvers, 2003; ^f Van den Brandhof e Montforts, 2010; ^g Hillis *et al.*, 2008; ^h Quinn *et al.*, 2008.

Ainda não há comprovação que concentrações de CBZ e/ou seus metabolitos em água potável possam causar riscos à saúde humana, entretanto, alguns estudos (Jentink *et al.*, 2010; Cummings *et al.*, 2011; Atkison *et al.*, 2007) apontam efeitos adversos à saúde humana

quando a CBZ é utilizada como medicamento. Alguns desses efeitos são: a mielomeningocele e problemas de desenvolvimento neurológico, ambos em embriões de gestantes expostas a terapias com CBZ; perdas de bebês e malformação congênita em grávidas. Como resíduos de CBZ em águas para consumo humano podem chegar até os embriões ou bebês por meio intrauterino e/ou amamentação, a sua presença em alguns corpos hídricos desperta preocupação contínua, demandando estudos de avaliação de riscos e da sua possível remoção de algumas matrizes ambientais por meio de tratamentos adequados.

Alguns estudos (Tadkaew *et al.*, 2011; Dolar *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2015) investigaram a remoção de CBZ em estações de tratamento de esgoto que empregavam sistemas de biorreatores de membranas (MBR) como unidades biológicas de tratamento e constataram baixos índices de remoção nessas unidades, geralmente, inferior a 20%. Arola *et al.* (2017), Vieno *et al.* (2007) e Li *et al.* (2015) destacaram que, após o esgoto passar pelo tratamento biológico com lodos ativados, a concentração de CBZ aumentou devido a conversão enzimática da CBZ em metabólitos de CBZ, feita pelos microrganismos presentes. Na Tabela 3.8 pode ser observada uma síntese dos percentuais de rejeição de CBZ obtidos por alguns tratamentos biológicos de esgoto.

Tabela 3.8 – Rejeições de CBZ por tratamentos biológicos de esgoto.

Tratamento Biológico	Concentração Afluente (ng/L)	Remoção (%)	Referências
Lodos Ativados	240	Negligenciada	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	156	Negligenciada	Radjenovic <i>et al.</i> , 2009
	350-1850	Negligenciada	Clara <i>et al.</i> , 2005
	350	Negligenciada	Vieno <i>et al.</i> , 2007
	15-270	Negligenciada-80	Nakada <i>et al.</i> , 2006
	1000	Negligenciada	Joss <i>et al.</i> , 2005
	10-20	Negligenciada-25	Yan <i>et al.</i> , 2014
	200-600	Negligenciada	Subedi e Kannan, 2015
	450	Aumento Concentração	Arola <i>et al.</i> , 2017
MBR	156	Negligenciada	Radjenovic <i>et al.</i> , 2009
	1000	25	Joss <i>et al.</i> , 2005
	750	68	Hai <i>et al.</i> , 2011
	1400	10	Tadkaew <i>et al.</i> , 2011
	0,00045	Aumento Concentração	Arola <i>et al.</i> , 2017
	5000	32	Nguyen <i>et al.</i> , 2013a
	20000	10	Reif <i>et al.</i> , 2008
	25000	21,6	Nguyen <i>et al.</i> , 2013b
	1000	Negligenciada	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	1800	12,5	Clara <i>et al.</i> , 2005
	5000	58	Wijekoon <i>et al.</i> , 2013
	2000	13,2	Alturki <i>et al.</i> , 2010
	2000	21,5	Tadkaew <i>et al.</i> , 2010

Tabela 3.9 – Rejeições de CBZ por membranas de NF ou OR aplicados para tratamento de águas residuárias.

Membrana	Modelo	Concentração Afluente (ng/L)	Rejeição (%)	Referências
OR	Não especificado	1000	99	Beier <i>et al.</i> , 2010
	SW30-4040	330	99,7	Heberer <i>et al.</i> , 2002
	X20	1130	91 ^a ; 97,9 ^b 91,5 ^c ; 97 ^d	Comerton <i>et al.</i> , 2008
	XLE	100000	91	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	SC-3100	100000	85	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	BW30LE-440	50	98,5	Radjenovic <i>et al.</i> , 2008
	HTI	250000	91,5 ^e ; 93,6 ^f 93,1 ^g	Xie <i>et al.</i> , 2012b
	HTI	250000	95,7	Jin <i>et al.</i> , 2012
	Feita em laboratório	250000	95,9	Kin <i>et al.</i> , 2012
	HTI	10000	66,4 ^h ; 76,3 ⁱ	Linares <i>et al.</i> , 2011
NF	Não especificado	500-850	6	Rohricht <i>et al.</i> , 2009
	Não especificado	500-850	8	Rohricht <i>et al.</i> , 2009
	Não especificado	1000	88	Beier <i>et al.</i> , 2011
	NF270	750	80 ^h , 60 ⁱ	Nghiem <i>et al.</i> , 2010
	NF90	750	95 ^h , 90 ⁱ	Nghiem <i>et al.</i> , 2010
	NF270	750	70 ^h , 20 ⁱ	Vogel <i>et al.</i> , 2010
	NF270	750	80 ^h , 90 ⁱ	Simon <i>et al.</i> , 2012
	TS80	1130	66,9 ^a ; 97,3 ^b 8,9 ^c ; 92,6 ^d	Comerton <i>et al.</i> , 2008
	TS80	1000	93,4 ^c ; 95,8 ^j 99,3 ^k ; 99,4 ^l	Comerton <i>et al.</i> , 2009
	TS80	2000	84,3 ^h ; 85,5 ^m 82,3 ⁿ ; 87,6 ^o	Verliefde <i>et al.</i> , 2009
	TFC-SR2	750000	9,4 ^p	Nghiem e Hawkes, 2007
	NF90	750000	98,6 ^q ; 97,9 ^p 97,1 ^r	Nghiem e Hawkes, 2007
	NF90	50	98,1	Radjenovic <i>et al.</i> , 2008
	NF270	1130	6,6 ^a ; 51,7 ^b 5,8 ^c ; 71,2 ^d	Comerton <i>et al.</i> , 2008
	NF270	750000	81,9 ^q ; 83,9 ^p 83,3 ^r	Nghiem e Hawkes, 2007
	NF270	1000000	92 ^s ; 53 ^t	Gur-Reznik <i>et al.</i> , 2011
	Desal HL	2000	82,1 ^h ; 75,9 ^m 71 ⁿ ; 76 ^o	Verliefde <i>et al.</i> , 2009
	ESNA	61	63,4	Yoon <i>et al.</i> , 2006

Notas: ^aMatriz: água superficial; ^bMatriz: água superficial filtrada em 5µm; ^cMatriz: água ultrapura do tipo Milli-Q; ^dMatriz: permeado de BRM; ^epH = 3,5; ^fpH = 5,5; ^gpH = 7,5; ^hMembrana sem *fouling*; ⁱMembrana com *fouling*; ^jMatriz: água ultrapura do tipo Milli-Q com cátions; ^kMatriz: água ultrapura do tipo Milli-Q com matéria orgânica; ^lMatriz: água ultrapura do tipo Milli-Q com cátions e matéria orgânica; ^mMembrana com *fouling* de água superficial; ⁿMembrana com *fouling* de efluente de unidade de troca-iônica; ^oMembrana com *fouling* de permeado de UF; ^ppH = 7; ^qpH = 5; ^rpH = 9; ^sVerão; ^tInverso.

Minella *et al.* (2018) empregaram uma membrana de nanofiltração (sob pressão de 6,9bar e com permeabilidade em água ultrapura igual a 4 L.m⁻².h⁻¹.bar), em escala piloto, como pré-

tratamento (de processo oxidativo avançado Fenton) de três matrizes distintas: matriz sintética composta de água ultrapura e ácidos húmicos, efluente de decantador primário e efluente de decantador secundário, sendo essas duas últimas matrizes obtidas de uma Estação de Tratamento de Esgoto localizada em Castiglione Torinese (Itália). Todas as matrizes analisadas pelos autores foram enriquecidas com CBZ de modo a resultar numa concentração na alimentação de 10 mg.L^{-1} . Os autores obtiveram rejeições de CBZ abaixo de 25% nos experimentos que empregaram a matriz sintética como alimentação e reportaram que em valores de pH abaixo de 5, os ácidos húmicos tendem a se tornar menos ionizáveis, facilitando a sua interação hidrofóbica com a CBZ presente na matriz e contribuindo para a retenção de CBZ, comportamento inverso ocorre para valores de pH acima de 5. Nos experimentos de NF onde autores utilizaram matrizes reais (efluentes de decantador primário e secundário), as rejeições de CBZ foram inferiores a 5%, não sendo discutidas as razões para a obtenção desse percentual.

Yacouba *et al.* (2021) utilizaram uma membrana NF90 para tratar matriz sintética composta de água ultrapura, CBZ e seus metabólitos, sendo esses últimos obtidos por meio da ozonização da matriz com CBZ. A concentração de CBZ na matriz de alimentação foi igual a 20 mg.L^{-1} . O experimento, em escala de bancada, foi realizado à 20°C , por um período de 15 a 25 horas, sob PTM de 10 bar e com diferentes recuperações de permeado, isto é, 15, 40, 60 e 85%. Para todas as faixas de recuperação de permeado, os autores obtiveram rejeições de CBZ e da maioria dos seus metabólitos próximas a 100% e associaram os altos percentuais obtidos à exclusão estérica desses compostos pela membrana NF90 empregada, uma vez que, a membrana possuía MMCO menor que a MM da CBZ e de grande parte dos seus metabólitos.

Kabbani *et al.* (2021), utilizando uma membrana NF270, investigaram os impactos da concentração de sais (300 , 2000 e 8000 mg.L^{-1}) e da temperatura (20°C e 30°C) na rejeição de CBZ. Foi utilizada, em seus experimentos em escala de bancada, uma matriz sintética composta de água ultrapura (Milli-Q) com concentração de CBZ igual a 10 mg.L^{-1} . Sob o ponto de vista do impacto das diferentes concentrações de sais, presentes na matriz de alimentação, na rejeição de CBZ, os autores perceberam uma diminuição da rejeição de CBZ, que passou de 77% para 65%, com o aumento da concentração de sais na matriz e isso foi associado à diminuição do raio das moléculas de CBZ pela intensificação da força iônica na matriz, facilitando, dessa forma, a passagem de CBZ pela membrana. Quanto aos

impactos da temperatura na rejeição de CBZ, os autores notaram aumentos das rejeições de CBZ, elevando-se de 65% para 90%, com a temperatura passando de 30°C para 20°C. Essa última constatação foi atribuída à diminuição dos poros da membrana com a redução da temperatura da matriz, de modo a aumentar a capacidade de retenção pela membrana utilizada.

Apesar das membranas de NF e OR apresentarem melhores rejeições de CBZ, se comparados as rejeições de CBZ obtidas por tratamentos biológicos de esgoto (Tabelas 3.8 e 3.9), existem parâmetros que não são claramente compreendidos e que podem influenciar na rejeição de CBZ por esses PSMs. Como já reportado, a rejeição de CBZ por membranas de NF pode variar entre 5% e 99%, a depender do pH, da composição da membrana de NF utilizada, da pressão aplicada, da matriz de alimentação utilizada e de outros parâmetros operacionais e experimentais, necessitando-se de investigações mais profundas para entender de fato quais os fatores intervenientes e impactantes na remoção de CBZ.

4 – METODOLOGIA

Para atender aos objetivos deste trabalho, a unidade piloto de nanofiltração foi alimentada com duas matrizes diferentes: (i) permeado de unidade de ultrafiltração que recebia efluente de decantador secundário da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte, doravante referenciada como matriz PUF; e (ii) efluente final da ETE Brasília Norte, referenciado no texto como matriz EFE. .

A ETE Brasília Norte, localizada no Distrito Federal, consiste em tratamento biológico por lodos ativados modificados para remoção de nutrientes, seguido de tratamento terciário físico-químico (coagulação-floculação-flotação) para remoção complementar de fósforo. A Figura 4.1 apresenta uma imagem da ETE Brasília Norte e suas etapas de tratamento, destacando-se os pontos de coleta das matrizes de alimentação PUF e EFE.



Figura 4.1 – Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte com suas etapas de tratamento e com pontos de coleta das matrizes de alimentação PUF (retângulo verde) e EFE (retângulo rosa).

A unidade piloto de nanofiltração foi instalada no Laboratório de Hidráulica da Faculdade de Tecnologia, na Universidade de Brasília. Esse local de instalação foi escolhido devido a sua proximidade, tanto do local de coleta das matrizes que serviriam como alimentação da unidade piloto, ou seja, a ETE Brasília Norte, quanto do Laboratório de Saneamento Ambiental, onde as amostras coletadas seriam armazenadas e analisadas qualitativamente.

Os experimentos de nanofiltração, desenvolvidos em escala piloto, se dividiram em quatro fases: na fase 1, foi utilizada uma membrana NF270 previamente usada, alimentada com a matriz PUF (NF270USDPUF); na fase 2, foi empregada uma membrana do tipo NF270 nova, alimentada com a matriz PUF (NF270NOVPUF); na fase 3, foi utilizada uma membrana do tipo NF90 nova alimentada com a matriz PUF (NF90NOVPUF); na fase 4, foi empregada a mesma membrana NF90, porém, alimentada com a matriz EFE (NF90NOVEFE). O intuito de se utilizar duas matrizes de alimentação diferentes nas fases 3 e 4 foi investigar como as características qualitativas dessas matrizes podem interferir, tanto na rejeição de CBZ, quanto nos parâmetros operacionais.

A Figura 4.2 resume o desenvolvimento dos experimentos de NF com as fases adotadas neste estudo e a sequência dos experimentos em cada fase.

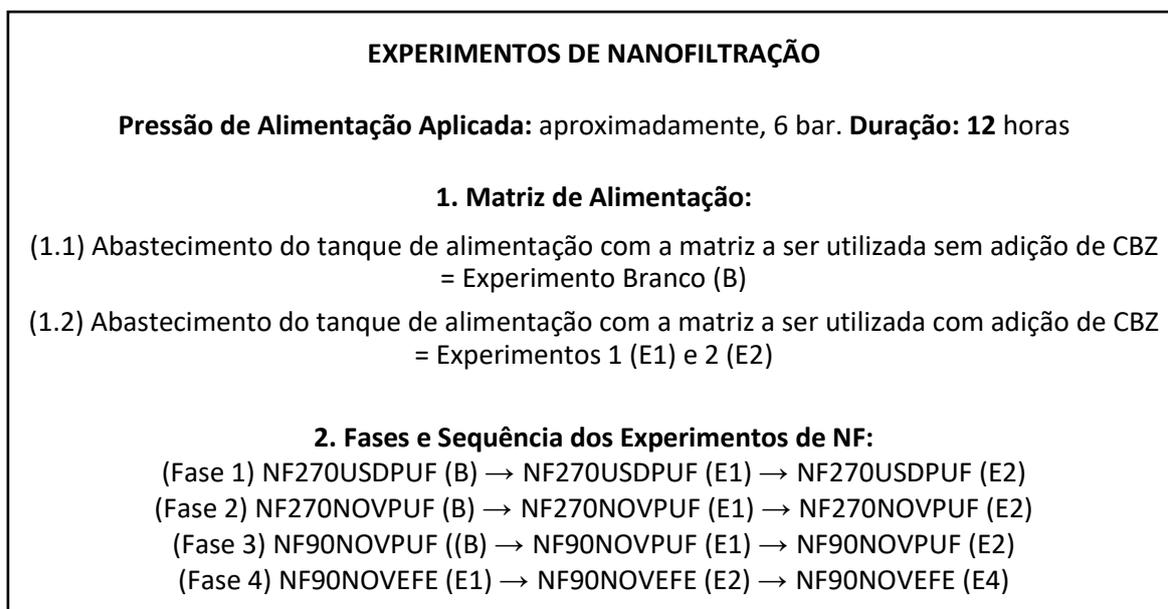


Figura 4.2 – Esquema dos experimentos de NF com suas características gerais (pressão na alimentação, duração e matriz de alimentação), fases e sequenciamento experimental.

4.1 – INSTALAÇÃO PILOTO DE NANOFILTRAÇÃO

Para o desenvolvimento da do trabalho, foi utilizada uma instalação piloto cedida, por empréstimo, pela Dupont FilmTec à UnB/Caesb. Nas quatro fases dos experimentos de nanofiltração, foi utilizada a mesma instalação piloto, trocando-se o módulo de membrana correspondente a cada fase e a matriz a ser avaliada.

A unidade piloto empregada neste estudo (Figuras 4.3 e 4.4) consistia de: (1) reservatório de alimentação com capacidade de 1 m³ dotado de agitador mecânico para manter a solução de alimentação homogeneizada; (2) bomba de alta pressão (Procon[®], Tennessee, USA) capaz de fornecer pressão máxima de alimentação de 17 bar e vazão máxima de 425 L.h⁻¹; (3) rotâmetros para monitoramento das vazões nas linhas de alimentação (A), permeado (P) e concentrado (C), com vazão máxima de leitura de 20 L.min⁻¹ e precisão de 1 L.min⁻¹; (4) manômetros instalados nas linhas de alimentação, permeado e concentrado capazes de medir pressão máxima de 12 bar e com precisão de 0.1 bar; (5) válvulas de amostragem, modelo agulha 1/8”, para coleta de amostras nas linhas de alimentação, de concentrado e de permeado; (6) vaso de pressão/módulo de membrana; (7) válvula de globo para regulação da pressão na alimentação.

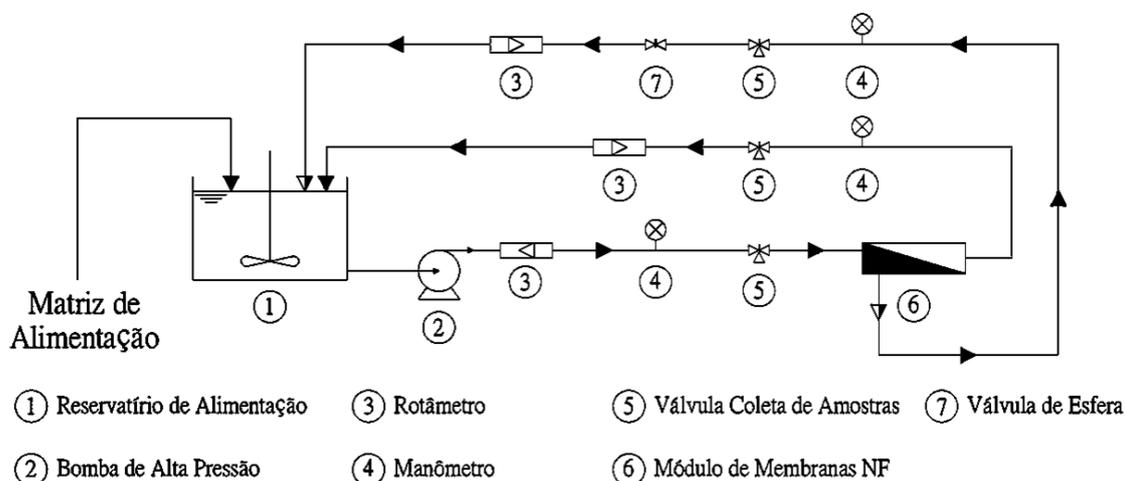


Figura 4.3 – Representação esquemática da unidade piloto de nanofiltração.

O reservatório de alimentação (Figura 4.4 (b)), assim como todos os outros acessórios metálicos, era de aço inox, com o intuito de minimizar adsorção de CBZ pelas partes componentes da instalação piloto. Além disso, esse reservatório recebia recirculação do concentrado e do permeado com a finalidade de manter constantes o volume de matriz no

reservatório e a concentração de CBZ na solução de alimentação, estratégia essa também foi utilizada por outros autores (Kimura *et al.*, 2004; Scheleicher, 2013; Simões, 2016).

Além dos componentes mencionados anteriormente, a unidade piloto de nanofiltração possuía outros acessórios (Figura 4.4 (a)): um misturador mecânico para manter a solução do reservatório de alimentação em agitação e homogênea; um reservatório auxiliar confeccionado em acrílico, com volume nominal de 34 L, utilizado durante a realização das limpezas químicas; tubulações/mangueiras de poliuretano de 10 x 1,5 mm para passagem das correntes; conexões para permitir as interligações entre as mangueiras, registros, rotâmetros e manômetros; e termômetros utilizados para medição das temperaturas das correntes de alimentação, concentrado e permeado.

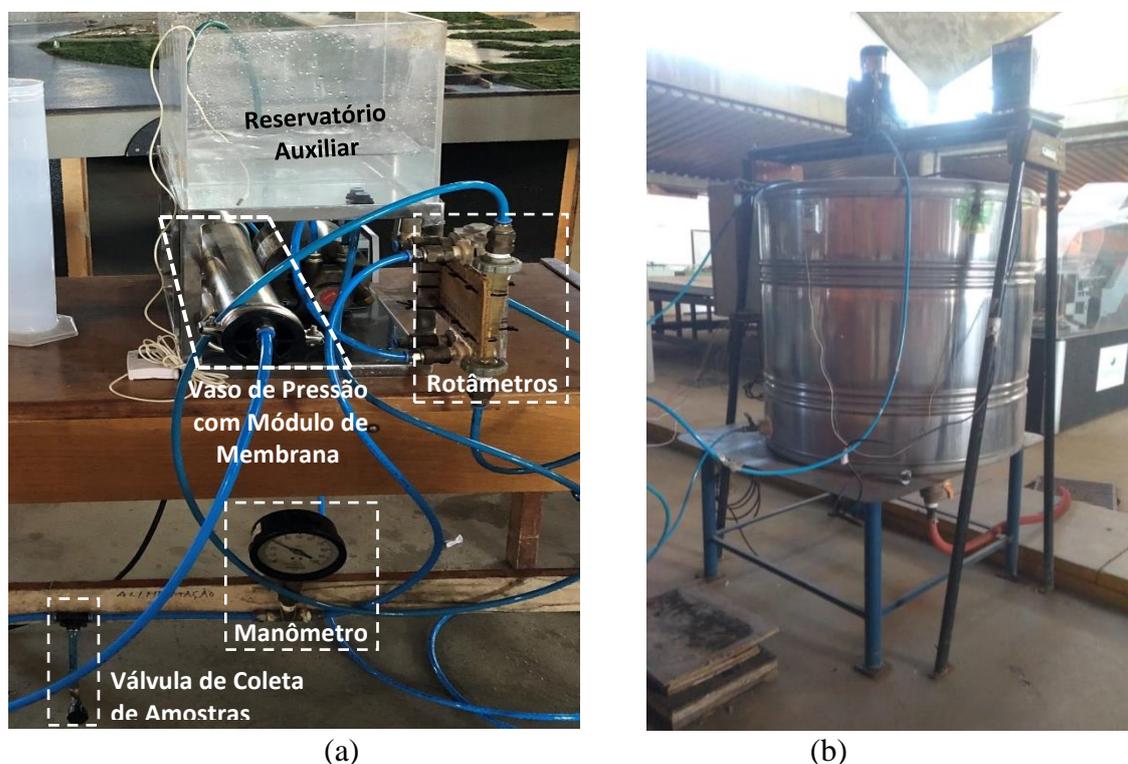


Figura 4.4 – Unidade piloto de nanofiltração com membrana e acessórios (a) e reservatório de alimentação com agitador mecânico (b).

4.2 – CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

Dois modelos comerciais de membranas de nanofiltração, NF270 (Dupont FilmTec, USA) e NF90 (Dupont FilmTec, USA) foram utilizadas neste estudo e suas principais características estão apresentadas na Tabela 4.1. De acordo com Yüksel *et al.* (2013) e López-Muñoz *et al.* (2009), a membrana do tipo NF270 apresenta em sua camada superficial

grupamentos semi-aromáticos fazendo com que esse tipo de membrana seja considerado mais aberta, porosa ou menos restritiva, em função da massa molar de corte (MMCO), com menor rejeição de sais e maior fluxo de permeado, enquanto a membrana NF90 possui em sua camada superficial grupamentos totalmente aromáticos tornando esse tipo de membrana mais apertada, densa ou mais restritiva, em termos de MMCO, com maior rejeição de sais e menor fluxo de permeado.

Tabela 4.1 – Principais características das membranas NF270 e NF90.

Características	Membrana NF270	Membrana NF90
Fabricante ^{a,n}	Dupont ®	Dupont ®
Material ^{a,n}	Poliamida sobre suporte de polissulfona	Poliamida sobre suporte de polissulfona
Tipo ^{a,n}	Semi-aromática	Completamente aromática
Área efetiva de cada módulo (m ²) ^{a,n}	2,6	2,6
Massa molar de corte (g/mol) ^{b,c,d,e,f,g,h,j,k,l,m}	155–400	100–230
Diâmetro médio dos poros (nm) ^{e,h,o,p,q}	0,52–1,08	0,26–0,68
Ângulo de contato (°) ^{c,e,g,j,k,r,s,t,u,v,w}	27–42,7 (menos hidrofóbica ou mais hidrofílica)	54–63,2 (mais hidrofóbica ou menos hidrofílica)
Permeabilidade em água pura (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹) ^{b,c,d,e,f,j,o,q,s,x,y}	13,5–17,8	5,2–11,3
Pressão máxima de operação (bar) ^a	41	41
Temperatura máxima de operação (°C) ^a	45	45
Fluxo máximo de operação (L.h ⁻¹) ^a	1,400	1,400
Faixa pH de operação ^a	2–11	2–11
Faixa pH de limpeza ^a	1–12	1–12
Ponto isoelétrico da membrana virgem ^{e,h,w,z}	3–4,1	3,18–4,0
Potencial zeta (mv) ^{i,x,z}	7 (pH=3); -8 (pH=4); -15 (pH=5); -19,4 (pH=6); -19 (pH=7); -24,7 (pH=8); -22 (pH=9); -28 (pH=10)	13 (pH=3); 5,1 (pH=4); -7 (pH=5); -17,8 (pH=6); -24,9 (pH=7); -27,3 (pH=8); -28 (pH=9); -29 (pH=10)

^a FILMTEC™, 2021; ^b Yüksel *et al.*, 2013; ^c Comerton *et al.*, 2008; ^d Azaïs *et al.*, 2016; ^e Azaïs *et al.*, 2014; ^f López-Muñoz *et al.*, 2009; ^g Arola *et al.*, 2017; ^h Lin *et al.*, 2007; ⁱ Lin 2013; ^j Boussu *et al.*, 2006; ^k Xu *et al.*, 2006; ^l Radjenovic *et al.*, 2008; ^m Hajibabania *et al.*, 2011; ⁿ FILMTEC™, 2020a; ^o Nghiem *et al.*, 2004; ^p Chang *et al.*, 2011; ^q Simeão and Schafers, 2011; ^r Nghiem and Coleman, 2008; ^s Vogel *et al.*, 2010; ^t Mondal and Wickramasinghe, 2008; ^u Bellona *et al.*, 2010; ^v Dražević *et al.*, 2013; ^w Owusu-Agyeman *et al.*, 2017; ^x Nghiem and Hawkes, 2007; ^y Lin, 2017; ^z Nghiem *et al.*, 2005;

As membranas NF270 e NF90 apresentam estrutura similar, denominada pelo fabricante de “Thin-Film Composite”, constituída por uma membrana de poliamida, ultrafina, na superfície superior, sobre um suporte de polissulfona micro poroso, e tudo isso sobre um tecido de reforço em poliéster (FILMTEC™, 2021; FILMTEC™, 2020a), ambas dispostas em módulos do tipo espiral.

4.3 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as membranas novas, ou seja, que não foram previamente utilizadas, empregadas nas quatro fases dos experimentos de nanofiltração, passaram pelo procedimento de compactação com água ultrapura, durante 24h e com pressão de alimentação de 12 bar até estabilização do fluxo de permeado, esse procedimento também foi realizado por outros autores que empregaram esses dois tipos de membranas, NF270 e NF90, em seus estudos (Garcia-Ivars *et al.* 2017; Azäis *et al.* 2014 e Simon *et al.* 2013) (Figura 4.1). Antes de cada experimento (B, E1 e E2) das quatro fases experimentais, ensaios de permeabilidade com água ultrapura foram executados e ao fim de cada um desses experimentos (B, E1 e E2), limpezas químicas eram realizadas (Figura 4.1). O ensaio de permeabilidade, a rotina dos experimentos de nanofiltração e o procedimento de limpeza química empregados neste estudo estão descritos nos tópicos abaixo.

4.3.1 – Ensaios de Permeabilidade das Membranas de NF

A permeabilidade hidráulica é utilizada para descrever a passagem de água pura pela membrana, portanto, os ensaios de permeabilidade foram conduzidos utilizando água ultrapura, obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q (C79625 da Merck Millipore - Darmstadt, Hesse, Germany), que foi recalçada de um reservatório auxiliar de 34 L. Inicialmente a bomba era acionada em modo de recirculação total, ou seja, com a válvula de ajuste totalmente aberta, e nessa situação a pressão de alimentação era estabilizada em cerca de 3 bar.

Após estabilização da pressão, eram realizadas as medições das vazões, das pressões e das temperaturas, tanto da corrente de permeado, quanto da corrente de concentrado. Na sequência, a pressão de alimentação do módulo era ajustada para outras pressões e, após estabilização, novas medições de vazões, pressões e temperaturas eram realizadas. Esse

processo se repetiu para as pressões de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 bar. Metodologias de ensaio de permeabilidade hidráulica semelhantes a que foi utilizada neste estudo também foram utilizadas por outros autores, como, Garcia-Ivars *et al.* (2017), Simões (2016), Scheleicher (2013) e Rodrigues (2018).

A partir dos dados levantados, a PAU foi determinada por meio da inclinação (coeficiente angular) da reta resultante da representação gráfica entre o fluxo de permeado em função da PTM. Os valores eram então corrigidos para temperatura de referência de 25°C, de acordo com as Equações 4.1 e 4.2 (modificadas) fornecidas pelo fabricante das membranas (FILMTEC™, 2020b), para permitir, desse modo, a comparação entre os parâmetros operacionais obtidos em todos os experimentos.

As fórmulas do Fator de Correção de Temperatura (FCT) apresentadas pelo fabricante (FILMTEC™, 2020b) foram corrigidas neste trabalho após a percepção da ausência do sinal negativo no expoente de ambas as equações fornecidas, o que poderia gerar valores de dados corrigidos equivocados. Conforme pode ser observado em Lenntech (2001), o sinal negativo dos expoentes das equações 4.1 e 4.2 são oriundos da conversão dos dados de temperatura em Kelvin para Célsius, porém, no manual fornecido pelo fabricante (FILMTEC™, 2020b) esse sinal está ausente, sendo necessárias, as correções das referidas equações.

$$FCT = EXP \left[-3020 \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273+T} \right) \right] \text{ para } T \leq 25^{\circ}\text{C} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$FCT = EXP \left[-2640 \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273+T} \right) \right] \text{ para } T \geq 25^{\circ}\text{C} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde: T é a temperatura em °C.

4.3.2 – Rotina de Experimentos de NF

Antes do início da operação com a unidade piloto, o reservatório de alimentação era abastecido com a matriz a ser analisada, ou seja, a PUF ou a EFE. Três experimentos foram realizados em cada fase (NF270 Usada, NF270NOVPUF, NF90NOVPUF e NF90NOVEFE), sendo um experimento sem a adição de CBZ à matriz de alimentação, denominado de Experimento Branco (B), e dois experimentos com a adição de CBZ à matriz

de alimentação sob avaliação, denominados de Experimento 1 (E1) e Experimento 2 (E2). Para os experimentos com adição de CBZ, uma vez que o reservatório de alimentação estava abastecido com a matriz a ser analisada, era feito um enriquecimento da matriz com uma solução contendo CBZ de modo a resultar em uma concentração na alimentação de, aproximadamente, 30 µg de CBZ/L. Após a diluição da solução de CBZ na matriz de alimentação, essa mistura era mantida sob agitação durante a duração do experimento, ou seja, 24 horas.

Ao longo de cada experimento, os parâmetros operacionais, isto é, vazões, pressões e temperaturas das correntes de alimentação, concentrado e permeado, foram monitorados em 21 pontos distribuídos nas 24h de operação. Amostras para as análises das concentrações de CBZ (500 mL em garrafas de vidro âmbar) eram coletadas das correntes de alimentação e de permeado nos seguintes tempos de operação: 0h, 1h, 2h, 4h, 8h e 12h. Após coletadas, essas amostras eram mantidas sob refrigeração (temperatura de 4°C) por até 24h após a sua coleta, quando eram realizados, dentro desse intervalo de tempo, os procedimentos de quantificação de CBZ.

Para as análises dos parâmetros qualitativos, quis sejam, condutividade, pH, absorvância de luz ultravioleta no comprimento de onda 254 nm (ABS₂₅₄), dureza total, cálcica e magnésiana, foram utilizadas garrafas de vidro âmbar de 200mL para coletas de amostras de cada corrente (alimentação, concentrado e permeado) nos seguintes tempos de operação: 0h, 6h e 12h. Após coletadas, essas amostras eram conservadas sob refrigeração (temperatura de 4°C) e analisadas em menos de 48h. As medições das temperaturas, pH e da condutividade eram realizadas no momento da coleta.

4.3.3 – Rotina de Limpezas Químicas das Membranas de NF

Os diversos tipos de *fouling* que podem ocorrer nas membranas podem causar a redução do fluxo de permeado, alteração da rejeição de contaminantes e o aumento da PTM. Dessa forma, faz-se necessária a remoção do *fouling* das membranas de nanofiltração por meio de limpezas químicas. No caso do presente trabalho, conforme recomendações do fabricante das membranas (FILMTEC™, 2020b), os produtos químicos utilizados nas limpezas foram: solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1%, para remoção de contaminantes orgânicos, e

solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,2%, para remoção de carbonatos e compostos inorgânicos.

Ao final de cada experimento, os procedimentos de limpeza química eram iniciado com a solução alcalina e, posteriormente, com a solução ácida, visto que, iniciar a limpeza química com um produto ácido pode fazer com que essa solução reaja com alguns compostos (sílica, biofilme, por exemplo) que compõem o *fouling* das membranas e cause, dessa forma, uma obstrução dos poros da membrana e/ou um declínio irreversível do seu desempenho.

Com a unidade piloto de nanofiltração operando sob baixa pressão e sem recirculação das correntes, a matriz de alimentação analisada era expulsa do sistema através do bombeamento de água deionizada. Uma vez que, a matriz de alimentação foi removida do sistema, a limpeza alcalina (0,1% NaOH) era iniciada e, após concluída, a membrana era enxaguada com água deionizada até que as correntes de permeado e concentrado obtivessem pHs próximos à neutralidade. A limpeza ácida (0,1% HCl) ocorreu de maneira semelhante à limpeza alcalina (0,1% NaOH), sendo a membrana novamente enxaguada com água deionizada após a conclusão da limpeza química empregada. O procedimento detalhado de limpeza química adotado está descrito no Apêndice E. Na Figura 4.4, pode-se observar a solução de limpeza química empregada com o *fouling* removido.

Com as limpezas químicas concluídas, o percentual de recuperação da membrana era calculado usando a Equação 4.3 e o percentual de *fouling* remanescente era obtido pela Equação 4.4 (Weinman e Husson, 2016; Lin, 2017):

$$\text{Recuperação do Sistema (\%)} = \left(\frac{J_{\text{PMILLI-Q (1)}} - J_{\text{PMATRIZ}}}{J_{\text{PMILLI-Q (0)}} - J_{\text{PMATRIZ}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$\text{Fouling Remanescente (\%)} = 100 - \text{Recuperação da Membrana} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde:

$J_{\text{PMILLI-Q (1)}}$: fluxo de permeado médio com água ultrapura, em $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, após o experimento B ou E1;

J_{PMATRIZ} : fluxo de permeado médio, em $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, obtido durante o experimento B, E1 ou E2;

$J_{pMILLI-Q(0)}$: fluxo de permeado médio com água ultrapura, em $L.h^{-1}.m^{-2}$, antes do experimento E1 ou E2.

4.4 – PRODUTOS QUÍMICOS

Metanol (99,9%, grau HPLC) e ácido fórmico (>98%) foram obtidos da Sigma-Aldrich (São Paulo, SP, Brazil). Água ultrapura foi obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q C79625 da Merck Millipore (Darmstadt, Hesse, Germany). Ácido clorídrico (36,5%) e hidróxido de sódio (>98%) foram adquiridos da Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brazil). Isopropanol (>99%, grau HPLC) foi adquirida da J.T Baker (São Paulo, SP, Brasil). Gás nitrogênio comprimido (>99,998%) foi obtido da White Martins (Brasília, DF, Brazil).

O padrão analítico de CBZ (>99%) foi adquirido da Sigma-Aldrich (San Luis, Missouri, EUA). A solução-estoque do padrão analítico de CBZ foi preparada a partir da dissolução desse padrão em metanol de modo a resultar numa concentração de 100 mg/L. Além desse padrão analítico, foi adquirido um padrão interno deuterado de carbamazepina- D_2 (CBZ- D_2) (98%) da Toronto Research Chemicals (North York, Ontário, Canada), com o intuito de minimizar possíveis interferências oriundas das metodologias analíticas aplicadas para quantificar a CBZ das amostras. Também foi preparada uma solução-estoque com o padrão interno de CBZ, diluindo-o em metanol (99,9%, grau HPLC), de modo a resultar numa concentração de 1 g/L. As soluções-estoques eram conservadas em freezer à uma temperatura de $-20^{\circ}C$ e utilizadas em até 2 meses.

4.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos e procedimentos utilizados para medições da temperatura, do pH, da condutividade, da ABS_{254} , das durezas total, cálcica e magnésiana, e das concentrações de CBZ, bem como os instrumentos empregados para mensurar esses parâmetros qualitativos monitorados, estão descritos, sucintamente, na Tabela 4.2.

A separação cromatográfica foi conduzida em uma coluna Discovery C18 HPLC (150 x 4,6 mm, 5 μ m, Sulpeco). Um gradiente de eluição foi utilizado empregando-se uma fase móvel constituída de água ultrapura com 0,1% de ácido fórmico (HCOOH) (A) e metanol (MeOH) com 0,1% HCOOH (B). As condições iniciais do gradiente de eluição (Figura 4.5) foram

60% B e fluxo de 0,3 mL.min⁻¹, mantidas por 0,5 min. O gradiente então aumentou para 80% B e fluxo de 0,6 mL.min⁻¹ até 1 min, para 100% B até 7 min e retornou às condições iniciais até 7,1 min, com 2,9 min em seguida para o reequilíbrio do sistema. O tempo de retenção de CBZ foi 5,5 min.

Tabela 4.2 – Parâmetros físico-químicos monitorados, métodos e instrumentos utilizados.

Parâmetro	Instrumento	Marcas/Modelo	Método analítico	Referência
Carbamazepina	Cromatógrafo líquido acoplado a espectrômetro de massas (LC-MS/MS) equipado com <i>electrospray</i> operando em modo positivo (ESI+)	Cromatógrafo Agilent 1200 (Agilent Technologies) e Espectrômetro de massas ABSciex 3200 QTRAP (Sciex)	Separação em fase sólida e concentração por meio de redução de volume, seguido de cromatografia líquida associada à espectrometria de massas (SPE-LC-MS/MS)	Sodré e Cavalcanti, 2018; Zhou e Jiang, 2014;
Temperatura	Termômetro digital	Incoterm	-	-
pH	pHmetro	Orion 4 Star - Thermo Scientific	Potenciômetro	4500.B, SM-22*
Condutividade	Condutivímetro	Sension 5 - Hack	Condutância	2510.B, SM-22*
Absorbância (ABS254)	Espectrofotômetro	Hack DR 500 UV-Vis	Absorção de raios ultravioleta (UV) em comprimento de onda de 254 nm, com cubeta de quartzo de 40mm	5910.B, SM-22*
Dureza Total	Bureta		Complexométrico com EDTA	2340.C, SM-22*
Dureza Cálcica				3500 Ca.B, SM-22*
Dureza Magnésiana				3500 Mg.E, SM-22*

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

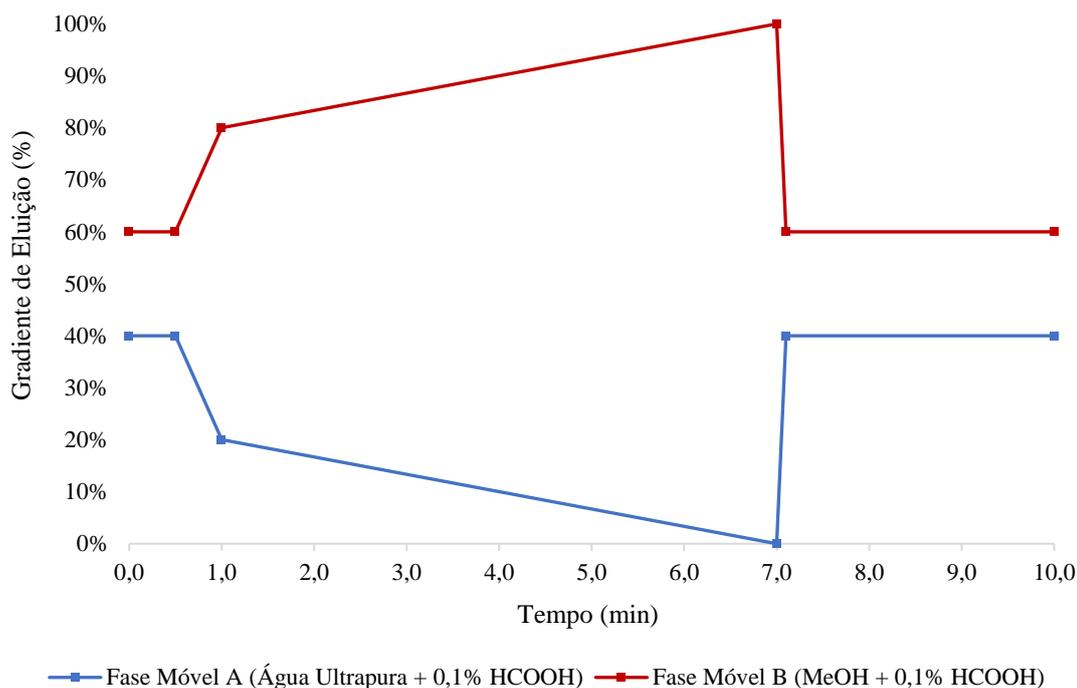


Figura 4.5 – Gradiente de eluição das fases móveis A (Água Ultrapura com 0,1% HCOOH) e B (MeOH com 0,1% HCOOH) ao longo da separação cromatográfica.

O volume de amostra injetado foi de 70 μL . Os dados foram adquiridos em modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM) com as duas transições mais intensas de CBZ como o quantificador (237,1 $m/z \rightarrow 194,0 m/z$) e o qualificador (237,1 $m/z \rightarrow 192,0 m/z$). Os parâmetros de otimização do MRM, para as duas transições investigadas, foram: Potencial de Desagregação de 41V, Potencial de Entrada de 7V, Potencial de Entrada na Célula de Colisão de 17V e Potencial de Saída na Célula de Colisão de 4V.

Curvas de calibração foram preparadas usando cinco pontos de padrão analítico de CBZ nas seguintes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Uma alíquota da solução-estoque de padrão interno deuterado de carbamazepina (CBZ- D_2) foi adicionada em cada ponto de calibração de modo a resultar numa concentração final de 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A curva de calibração foi obtida plotando-se a razão entre as áreas de CBZ/CBZ- D_2 contra as respectivas concentrações de CBZ. As curvas de calibração resultantes das injeções em triplicata de cada ponto de calibração apresentaram regressões lineares com coeficientes de determinação (R^2) $\geq 0,99$. O limite de detecção instrumental (LD) foi de 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e o limite de quantificação (LQ) foi de 6,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

As amostras da corrente de permeado coletadas para quantificação de CBZ passaram, previamente, pelos procedimentos de separação em fase sólida (SFS), como pode ser observado na Figura 4.6, e concentração por meio de redução de volume, com o intuito de elevar as concentrações de CBZ dessas amostras para valores superiores ao LQ e, desse modo, viabilizar o processo de quantificação de CBZ. Já para as amostras da corrente de alimentação, não foram necessários esses procedimentos.



Figura 4.6 – Extração de CBZ das amostras coletadas por meio de separação em fase sólida.

O procedimento de SPE empregado já havia sido otimizado e aplicado em amostras de matrizes ambientais por outros pesquisadores (Zhou e Jiang, 2014; Sodré e Cavalcanti, 2018). Inicialmente, alíquotas de 500 mL de amostras de permeado tinham seus valores de pH ajustados para 2 utilizando uma solução de HCl com concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, essas amostras passaram, com fluxo de $3\text{--}4 \text{ mL.min}^{-1}$, por cartuchos StrataTM-X 33 (30 mg, 3 mL, Phenomenex, California, USA) pré-condicionados com 3 mL de MeOH e 3 mL de água ultrapura com pH igual à 2. Após a passagem de toda a alíquota, os cartuchos foram centrifugados (ROTANTA 460, Hettich, Alemanha) por 5 min a 4000 rpm e, logo depois, eluídos com 6 mL de MeOH.

Os extratos eluídos que foram obtidos das amostras de permeado dos experimentos com as membranas do tipo NF270 foram concentrados em um sistema de evaporação paralela, composto por banho ultra termostático (Q214M, QUIMIS – Diadema, SP, Brasil), concentrador de amostra (Syncore Analyst, BUCHI - Meierseggsstrasse, Flawil, Switzerland) e bomba à vácuo (V-300, BUCHI - Meierseggsstrasse, Flawil, Switzerland), até atingirem volume final de 1 mL, procedimento também empregado no estudo de Maia (2018).

Os extratos obtidos das amostras de permeado dos experimentos com as membranas do tipo NF90 foram concentrados à seco, em temperatura ambiente, e até atingirem a alíquota final de 1 mL, usando um concentrador/evaporador de seis saídas da Merck (Darmstadt, Hesse, Germany), alimentado com gás nitrogênio comprimido (N₂), conforme Figura 4.7, semelhante ao processo de secagem desenvolvidos nas pesquisas de Kot-Wasik *et al.* (2016), Bergé e Vulliet (2015) e Yuan *et al.* (2013).

Todos os resíduos gerados durante as análises laboratoriais foram encaminhados à Comissão de Resíduos da UnB, responsável pelo tratamento e disposição adequada de outros tipos de resíduos gerados dentro da universidade.

4.6 – AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE FOULING

Para avaliar o mecanismo de rejeição predominante em cada experimento, o modelo de Hermia adaptado para operações com fluxo tangencial (Field *et al.*, 1995; Vincent-Vela *et al.*, 2009) foi empregado, utilizando como dados de alimentação do modelo o fluxo de permeado (J_p) e o seu respectivo tempo ou instante de coleta (t).

Na Tabela 4.3 estão as quatro configurações de coordenadas cartesianas correspondentes a cada um dos mecanismos de *fouling* apresentados por Hermia (1982) com suas respectivas equações linearizadas.

Tabela 4.3 – Gráficos para avaliação dos mecanismos de *fouling*, de acordo com o modelo de Hermia (1982).

Mecanismo	Gráfico Cartesiano	Equação Linearizada
n = 0 (Formação da torta)		Equação 3.9
n = 1 (Bloqueio parcial)		Equação 3.10
n = 1,5 (Bloqueio interno)		Equação 3.11
n = 2 (Bloqueio completo)		Equação 3.12

* J_p = Fluxo do permeado; J_0 = Fluxo inicial (membrana limpa); k = constante do mecanismo; t = tempo.

A determinação da predominância de um dos mecanismos de *fouling* apresentados por Hermia (1982) foi feita mediante a avaliação do R^2 gerado por cada um dos modelos avaliados. Dessa forma, o mecanismo de *fouling* predominante foi aquele cujo valor de R^2 foi mais próximo de 1. Essa forma de avaliação foi também utilizada por Salahi *et al.* (2010), Garcia-Ivars *et al.* (2017) e Paula (2017).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES DE ALIMENTAÇÃO UTILIZADAS

Duas matrizes serviram de alimentação para os experimentos de nanofiltração, sendo a matriz PUF utilizada nas fases NF270USDPUF, NF270NOVPUF e NF90NOVPUF e a matriz EFE empregada na fase NF90NOVEFE. Os experimentos em que foi utilizada a matriz de alimentação PUF ocorreram entre os meses de outubro de 2019 e março de 2020, enquanto os experimentos nos quais foi utilizada a matriz de alimentação EFE, aconteceram no mês de maio de 2021, em função da pandemia de COVID-19. Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os valores mínimo, máximo e médio dos parâmetros qualitativos analisados nas duas matrizes de alimentação empregadas nos experimentos de nanofiltração.

Tabela 5.1 – Caracterização qualitativa da matriz de alimentação PUF.

Parâmetro	Número de Dados	Mínimo	Máximo	Média ± D.P.
pH	20	7,10	8,02	7,61 ± 0,25
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	27	365,0	605	452,3 ± 77,0
Dureza Total ($\text{mg}_{\text{CaCO}_3}.\text{L}^{-1}$)	18	35,0	44,0	40,0 ± 3,4
Ca (mg.L^{-1})	18	4,8	16,0	12,9 ± 3,1
Mg (mg.L^{-1})	18	0,5	5,6	1,9 ± 1,4
Ca ²⁺ (mg.L^{-1})	18	2,4	8,0	6,5 ± 1,6
Mg ²⁺ (mg.L^{-1})	18	0,3	2,8	0,9 ± 0,4
ABS ₂₅₄ (m^{-1})	27	0,538	0,983	0,699 ± 0,114

Tabela 5.2 – Caracterização qualitativa da matriz de alimentação EFE.

Parâmetro	Número de Dados	Mínimo	Máximo	Média ± D.P.
pH	7	6,74	7,47	7,14 ± 0,28
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	9	324,0	405,0	365,1 ± 29,9
Dureza Total ($\text{mg}_{\text{CaCO}_3}.\text{L}^{-1}$)	6	35,0	44,0	38,8 ± 3,5
Ca (mg.L^{-1})	6	11,2	14,4	13,1 ± 1,5
Mg (mg.L^{-1})	6	0,5	2,4	1,5 ± 0,8
Ca ²⁺ (mg.L^{-1})	6	5,6	7,2	6,6 ± 0,7
Mg ²⁺ (mg.L^{-1})	6	0,3	1,2	0,7 ± 0,4
ABS ₂₅₄ (m^{-1})	9	0,868	1,281	1,037 ± 0,173

Comparando-se os valores médios dos parâmetros analisados nas duas matrizes de alimentação empregadas (Tabelas 5.1 e 5.2), percebe-se que, apesar dessas matrizes serem provenientes de tratamentos diferentes, não há distinção, estatisticamente significativa, entre os valores médios da maioria dos parâmetros qualitativos (concentrações de íons Ca²⁺ e Mg²⁺, concentrações de Ca e Mg e dureza total), com exceção dos parâmetros pH, condutividade e ABS₂₅₄, cujos valores médios possuem diferença estatisticamente notável (conforme teste estatístico “t” realizado) de modo a permitir caracterizar qualitativamente a matriz PUF como uma matriz de maior condutividade, conseqüentemente, maior

concentração de íons, e menor concentração de matéria orgânica, medida indiretamente pela ABS₂₅₄, enquanto a matriz EFE como uma matriz de menor condutividade ou menor concentração de íons e maior concentração de matéria orgânica.

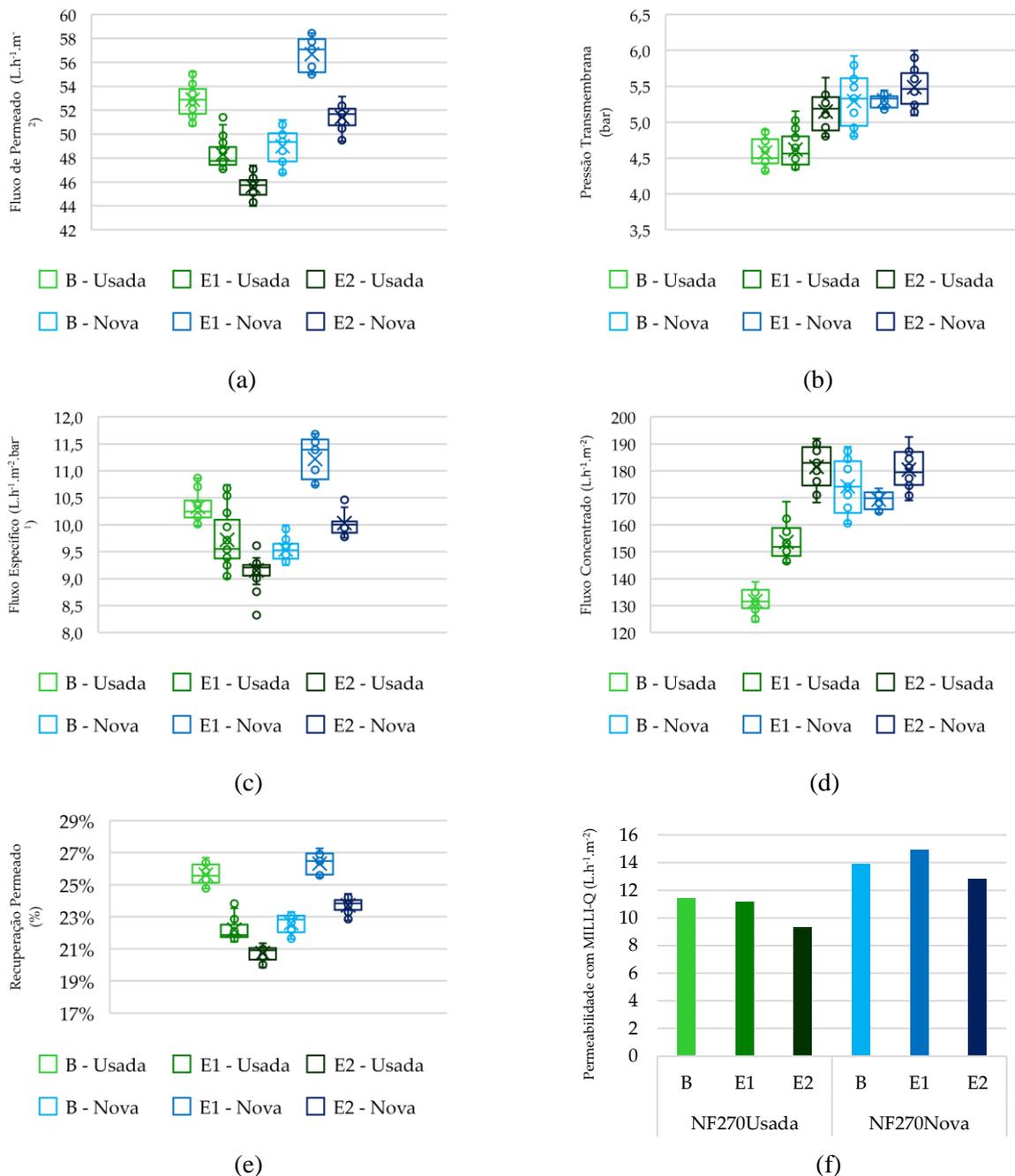
Simon *et al.* (2013) utilizaram efluente de tratamento biológico de ETE (não especificado o tipo de tratamento biológico) como matriz de alimentação em suas análises de nanofiltração e constataram valor médio de condutividade igual a 1132 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ou seja, superior ao deste estudo, e concentrações de Ca^{2+} e de Mg^{2+} iguais, respectivamente, a 18,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 10,7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valores médios desses dois últimos parâmetros qualitativos superiores aos observados neste estudo. Garcia-Ivars *et al.* (2017) empregaram permeado de tratamento biológico de esgoto por BRM como matriz de alimentação em seus experimentos de nanofiltração e constataram condutividade igual a 1406 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, concentração de Ca^{2+} de 76,61 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração de Mg^{2+} equivalente a 25,17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valores médios esses superiores aos observados na presente pesquisa.

Utilizando permeado de BRM como matriz de alimentação nos seus experimentos de nanofiltração, Azais *et al.* (2016) observaram valores médios de condutividade igual a 1300 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, de concentração de Ca^{2+} igual a 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, de concentração de Mg^{2+} igual a 6,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de ABS₂₅₄ igual a 15 $\text{L}\cdot\text{m}^{-1}$, enquanto Comerton *et al.* (2008), relataram condutividade média equivalente a 614 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, concentração de Ca de 102,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração de Mg de 15,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Percebe-se que, em todos os estudos abordados anteriormente, os valores médios dos parâmetros qualitativos das alimentações (concentrações de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , concentrações de Ca e Mg e condutividade) utilizadas nos respectivos experimentos de nanofiltração foram maiores que os valores médios dos respectivos parâmetros encontrados no presente estudo, demonstrando qualidade melhor das matrizes PUF e EFE, com relação aos parâmetros mencionados, se comparados às matrizes de alimentação utilizadas nos referidos estudos. Além disso, deve-se ressaltar a grande variabilidade dos valores médios dos parâmetros qualitativos das alimentações empregadas nos experimentos de nanofiltração, mesmo que essas sejam provenientes do mesmo tipo de tecnologia biológica de tratamento (BRM), as características do afluente e do processo influenciam nos parâmetros qualitativos do permeado gerado por essa etapa biológica de tratamento empregada.

5.2 – PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS COM AS MEMBRANAS NF270 NOVA E NF270 USADA

A estatística descritiva dos dados dos parâmetros operacionais obtidos nos experimentos B, E1 e E2 das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF é apresentada na Figura 5.1 e na Tabela 5.3.



Legenda: A linha inferior de cada "boxplot" corresponde ao 25º percentil, a linha central equivale à mediana e a linha superior corresponde ao 75º percentil. O símbolo "X" é o valor médio.

Figura 5.1 – Parâmetros operacionais, corrigidos para 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF270USDPUF (Verde) e NF270NOVPUF (Azul) utilizando a matriz PUF.

Tabela 5.3 – Valores médios dos parâmetros operacionais, corrigidos para 25°C, dos experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF utilizando a matriz PUF.

Parâmetros	NF270USDPUF				NF270NOVPUF			
	B	E1	E2	Média ± D.P.	B	E1	E2	Média ± D.P.
pH (Permeado)	8,14	7,53	8,59	8,09 ± 0,53	8,32	7,75	7,42	7,83 ± 0,46
Jp (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	52,9	48,3	45,6	48,9 ± 3,7	49,0	56,7	51,4	52,4 ± 3,9
Varição Jp (%)	8,0	9,0	7,0	8,0 ± 1,0	9,0	6,0	7,0	7,0 ± 2,0
PTM (bar)	4,6	4,6	5,1	4,8 ± 0,3	5,3	5,3	5,5	5,4 ± 0,1
Varição PTM (%)	12,0	16,0	15,0	14,0 ± 2,1	19,0	5,0	15,0	13,0 ± 7,0
Jp Esp (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	10,3	9,7	9,2	9,7 ± 0,6	9,5	11,2	10,0	10,2 ± 0,9
PAU (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	11,4	11,2	9,3	10,6 ± 1,2	13,9	14,9	12,8	13,9 ± 1,1
Recuperação (%)	25,6	22,2	20,7	22,8 ± 2,5	22,6	26,3	23,7	24,2 ± 1,9

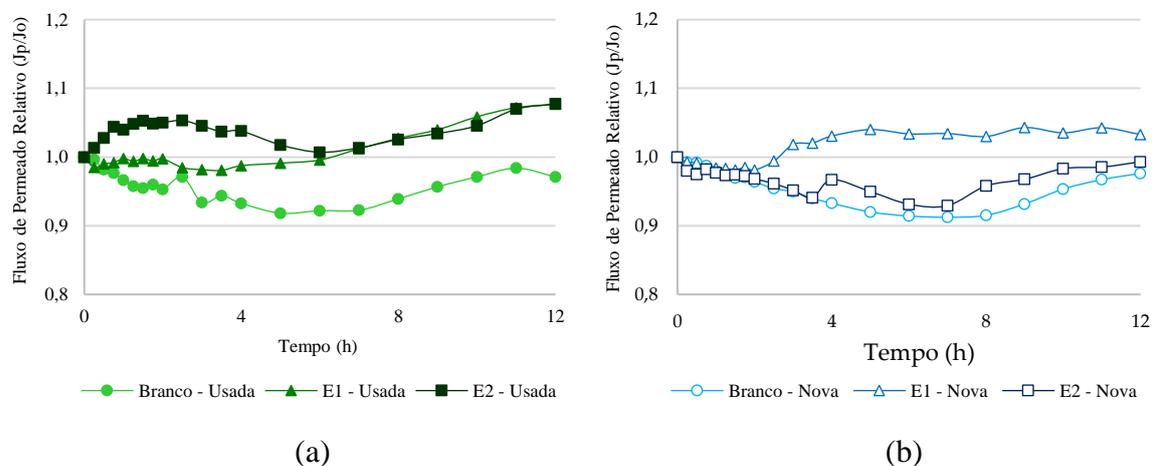
Legenda: Jp = Fluxo de permeado [L.h⁻¹.m⁻²]; PTM = Pressão Transmembrana [bar]; Jp Esp = Fluxo de Permeado Específico [L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹]; PAU = Permeabilidade em Água Ultrapura [L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹];

Conforme pode ser observado na Tabela 5.3 e na Figura 5.1b, as PTMs da fase NF270USDPUF foram, em média, iguais, do B para o E1, e teve uma elevação de 4,6 para 5,1 bar do E1 para o E2. As suas variações de PTMs, entre experimentos, foram entre 12% e 16%, e podem estar relacionadas à vários fatores, como: erros de leitura, ausência de manutenção nos manômetros, entrada de bolhas de ar na bomba e nos demais equipamentos do sistema devido à ação do agitador mecânico do reservatório de alimentação, presença de *fouling*, característica da matriz de alimentação, presença de CBZ, entre outros fatores.

Na fase NF270NOVPUF, pôde-se observar (Figura 5.1b e Tabela 5.3) que suas PTMs, do B para o E2, foram, em média, próximas, porém, sua faixa de variação, entre experimentos, foi maior que a faixa de variação da fase NF270USDPUF, estando essa faixa de variação entre 5% e 19%. Essas variações de PTMs, assim como ocorreram na fase NF270USDPUF, podem estar associadas a diversos aspectos pertencentes ao processo, como já mencionado.

Os fluxos de permeados das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF apresentaram (Figura 5.3 e Tabela 5.3), de modo geral, variações próximas com relação aos valores médios obtidos, 6% a 9%, entre experimentos, e, ao longo de cada experimento, seus valores variaram menos de 10% com relação ao fluxo de permeado inicial, como pode ser observado na Figura 5.3. É notável que os comportamentos dos fluxos de permeado, ao longo dos experimentos, podem variar por uma série de fatores experimentais (pH, PTM, tipo de matriz *etc.*). Garcia-Ivars *et al.* (2017), por exemplo, utilizando uma membrana NF270, permeado de tratamento biológico de esgoto por BRM como matriz de alimentação e operando sua

unidade piloto com três valores de pH diferentes, 6, 7 e 8, obtiveram uma redução de fluxo de permeado, ao longo dos seus experimentos, de até 34%, e associou essa redução ao *fouling* originado na membrana.



(a) (b)
 Figura 5.2 – Fluxo de permeado relativo (J_p/J_o), corrigidos para 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases (a) NF270USDPUF e (b) NF270NOVPUF.

No trabalho de Yuksel *et al.* (2013), os fluxos de permeado apresentaram variações crescentes ao longo do tempo dos seus experimentos com uma membrana do tipo NF270 e isso foi atribuído ao fato dessa membrana ser considerada mais porosa. Rodrigues (2018) utilizou a mesma unidade piloto empregada neste estudo e uma membrana NF270 para tratar duas matrizes de alimentação qualitativamente diferentes, água filtrada e água ultrafiltrada de estações de tratamento de água (ETAs) distintas, e constatou variações médias dos valores do fluxo de permeado, ao longo dos seus experimentos, semelhantes às encontradas neste trabalho, ou seja, de 6 a 9%.

Entre experimentos da fase NF270USDPUF, houve uma redução do fluxo de permeado, do fluxo específico, da PAU e da recuperação de permeado do sistema, e uma elevação da PTM. Essas mudanças podem estar associadas, basicamente, a dois fatores: ao estado da membrana utilizada na fase NF270USDPUF e à ação limitada da limpeza química utilizada.

A membrana da fase NF270USDPUF já havia sido utilizada em estudos anteriores, operando com matrizes de qualidades diversas, portanto, é possível que a presença de *fouling* residual das operações anteriores tenha aumentado à medida que a membrana era posta em operação para tratar águas residuárias, como ocorreu no presente estudo. Além disso, percebeu-se que as limpezas químicas empregadas após cada experimento não foram suficientes para

restabelecer a membrana utilizada na fase NF270USDPUF às suas condições anteriores, conforme pode ser observado na Figura 5.2 que mostra a recuperação da membrana e o fouling remanescente nos experimentos desenvolvidos nestas fases experimentais. Do experimento B para o E1 (Figura 5.2), por exemplo, a restauração do sistema foi de 78,9%, enquanto do experimento E1 para o E2 foi de apenas 7,3%, de modo a resultar, após cada limpeza, um fouling remanescente na membrana, que fez com o fluxo de permeado, o fluxo específico, a recuperação e a PAU, reduzissem.

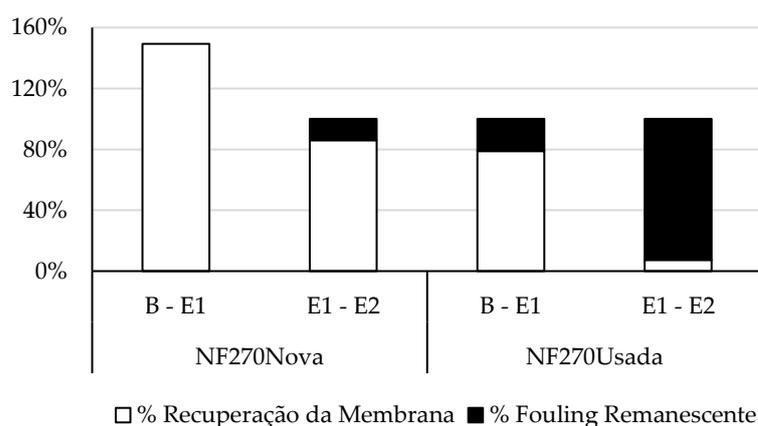


Figura 5.3 – Recuperação e *fouling* remanescente durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF.

Simon *et al.* (2013) reportaram redução do fluxo de permeado em seus experimentos, utilizando uma membrana NF270 com permeado de BRM como matriz de alimentação, associaram essa queda ao fato de o *fouling* não só ter bloqueado os poros da membrana, como também formado uma torta ou barreira adicional na superficial da mesma. Lin (2017), utilizando uma membrana NF270 e matrizes sintéticas com pH igual a 8, obteve percentuais de *fouling* remanescente variando entre 10% e 40%, relacionando esses percentuais ao fato da torta de *fouling* formada ser menos densa e, portanto, mais fácil de ser removida pela limpeza com água deionizada empregada.

A faixa de variação dos percentuais de *fouling* remanescente encontrado neste estudo, de 21,1% a 92,7% (Figura 5.2) na fase NF270USDPUF, foi superior a faixa de variação obtida por Lin (2017) e isso deve estar correlacionado, não só ao fato das matrizes de alimentação possuírem características qualitativas diferentes, como também ao fato dos procedimentos de limpeza empregados nos estudos serem distintos.

A maior elevação da PTM do experimento E1 para o E2 na fase NF270USDPUF (Figura 5.1b) também pode ser atribuída ao *fouling*, já que o *fouling* pode atuar como uma barreira complementar na superfície da membrana, reduzindo a capacidade de permeação da mesma e, conseqüentemente, promover a redução do fluxo de permeado e o aumento do fluxo de concentrado (Figura 5.1a e 5.1d)(como a PTM é, majoritariamente, influenciada pelas pressões de alimentação e de concentrado, isso significa que aumento da vazão de concentrado resulta em aumento da pressão do concentrado e, conseqüentemente, em aumento da PTM) desse modo, os comportamentos das PTMs foram diretamente relacionados aos comportamentos dos fluxos de concentrado e da incrementação do *fouling* remanescente (Figura 5.2).

Hajibabania *et al.* (2011) em seus experimentos com uma membrana NF270 e utilizando, tanto matrizes sintéticas, quanto permeado de BRM, como alimentações, também atribuiu a elevação da PTM, ao longo dos seus experimentos, ao *fouling* originado durante as 48h de operação.

Com relação a fase NF270NOVPUF, o fluxo de permeado, o fluxo específico, a PAU, o fluxo de concentrado e a recuperação de permeado tiveram seus comportamentos entre experimentos variando de acordo com a capacidade das limpezas químicas empregadas restaurarem a membrana às suas condições anteriores. Como pode ser visto nas Figuras 5.1 e 5.2, do experimento B para o E1, houve um aumento da recuperação do sistema em 149,3%, resultando nos aumentos do fluxo de permeado, do fluxo específico, da PAU e da recuperação de permeado pelo sistema, e na redução do fluxo de concentrado. Esse aumento da restauração do sistema acima de 100% com relação à condição anterior pode estar relacionado com o fato de as limpezas químicas serem empregadas em uma membrana totalmente nova e sem efeito notável de *fouling* remanescente, de modo a resultar no aumento dos poros da membrana.

Aumento da capacidade de permeação de membranas NF270 após limpeza alcalina foram reportados por alguns autores (Fujioka *et al.*, 2015; Liikanen *et al.*, 2002; Madaeni *et al.*, 2001). Simon *et al.* (2013) hipotetizaram que as limpezas alcalinas tendem a aumentar os poros de membranas de poliamida, uma vez que, desprotonam os grupos carboxílicos que compõem a sua superfície e, desse modo, fazendo com que haja um aumento da repulsão eletrostática entre esses grupos, de maneira a contribuir para o aumento do diâmetro dos

poros da membrana e, conseqüentemente, para a elevação da permeação através da mesma. Segundo Simon *et al.* (2013) e Fujioka *et al.* (2014), o emprego de uma limpeza ácida pode minimizar os efeitos causados por uma limpeza alcalina. Essas últimas constatações podem estar associadas ao aumento da recuperação da membrana, acima de 100%, do experimento B para o E1 da fase NF270NOVPUF.

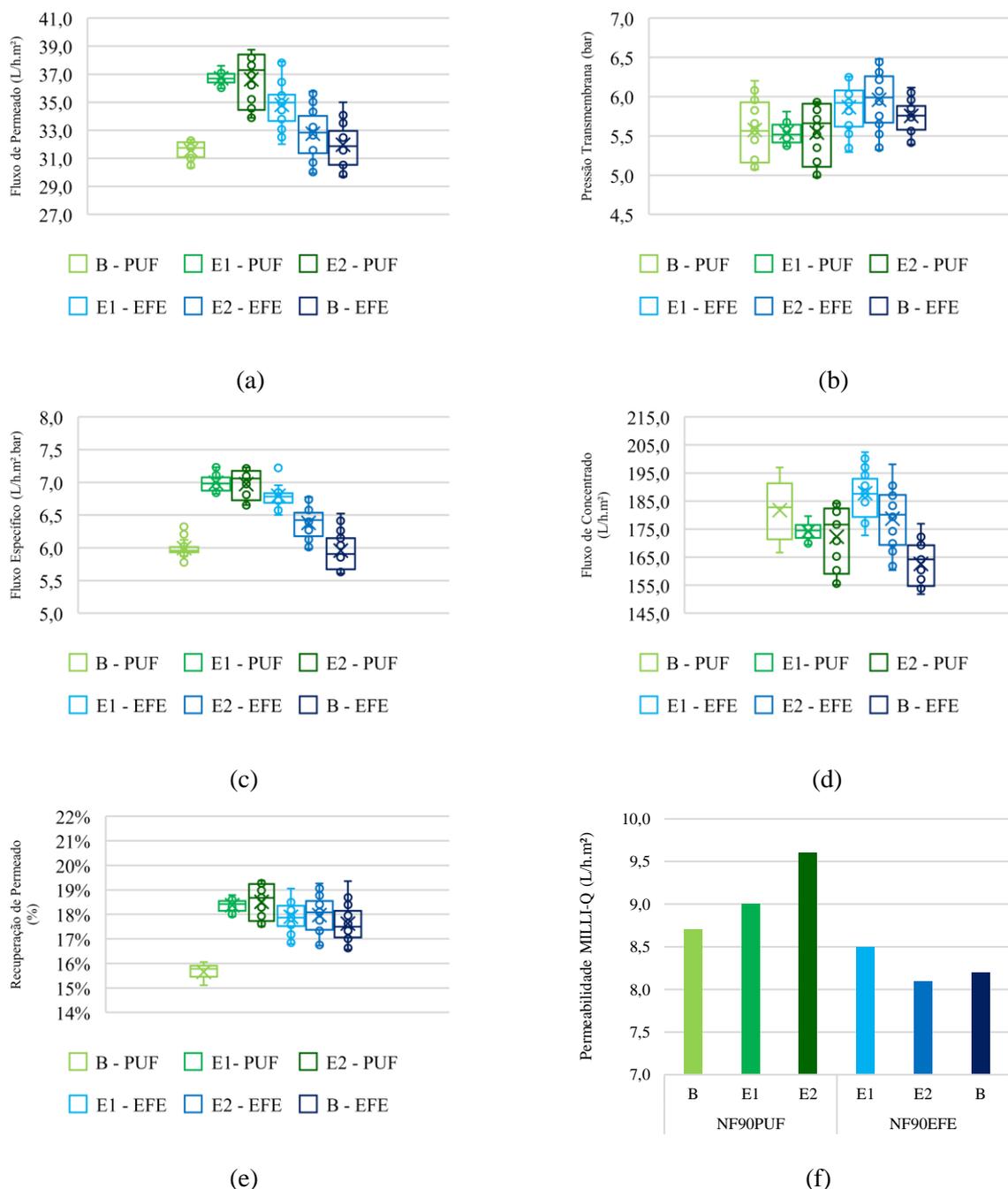
Do E1 para o E2 da fase NF270NOVPUF, a recuperação do sistema foi de 89,3% (Figura 5.2) de modo a resultar em um *fouling* remanescente de 14,1% que contribuiu para os decréscimos (Figura 5.1) do fluxo de permeado, do fluxo específico, da PAU e da recuperação de permeado, e para o aumento do fluxo de concentrado, e, ainda, retornar a membrana às características operacionais próximas às do experimento B dessa fase (Tabela 5.3). Os percentuais de *fouling* remanescente da fase NF270NOVPUF enquadra-se na faixa obtida por Lin (2017), entre 10% e 40%.

O valor médio da PTM nos experimentos B e E1 da fase NF270NOVPUF foram similares, mesmo havendo uma maior variação dos valores médios da PTM durante o experimento B da fase NF270NOVPUF (Tabela 5.3). Já do E1 para o E2, a PTM apresentou um leve aumento associado à redução da capacidade de permeação hidráulica da membrana entre esses experimentos, devido ao *fouling* remanescente (Figura 5.2) que resultou na redução do fluxo de permeado e na elevação do fluxo de concentrado e, conseqüentemente, nos aumentos da pressão de concentrado e da PTM (Figuras 5.1a, 5.1b, 5.1d).

Comparando as fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF, constatou-se que, mesmo que esses parâmetros tenham se comportado de maneira diferente nos experimentos das fases analisadas, os valores médios das médias de fluxos de permeado, fluxos específicos, PTMs, PAUs e recuperações de permeado (Tabela 5.3) foram próximos, estando os valores médios da fase NF270NOVPUF levemente superiores aos valores alcançados pela fase NF270USDPUF e justificados, tanto pela condição (nova) da membrana NF270 utilizada na fase NF270NOVPUF, com menor impacto de *fouling* se comparado à membrana utilizada na fase NF270USDPUF, quanto pelo impacto das limpezas químicas empregadas na membrana nova.

5.3 – PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS COM A MEMBRANA NF90 E COM AS MATRIZES PUF E EFE

A estatística descritiva dos dados dos parâmetros operacionais obtidos nos experimentos B, E1 e E2 das fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE é apresentada na Figura 5.4 e na Tabela 5.4.



Legenda: A linha inferior de cada “boxplot” corresponde ao 25º percentil, a linha central equivale à mediana e a linha superior corresponde ao 75º percentil. O símbolo “X” é o valor médio.

Figura 5.4 – Parâmetros operacionais, corrigidos para 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF90NOVPUF (Laranja), empregando a matriz PUF, e NF90NOVEFE (Rosa), utilizando a matriz EFE.

Tabela 5.4 – Valores médios dos parâmetros operacionais corrigidos à 25°C, dos experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF290UF (Laranja), empregando a matriz PUF, e NF90NOVEFE (Rosa), utilizando a matriz EFE.

Parâmetros	NF90NOVPUF				NF90NOVEFE			
	B	E1	E2	Média ± D.P.	E1	E2	B	Média ± D.P.
pH (permeado)	9,24	8,00	8,77	8,67 ± 0,63	7,42	6,55	6,06	6,68 ± 0,69
Jp (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	31,6	36,7	36,6	35,0 ± 2,9	34,8	32,8	32,0	33,2 ± 1,4
Varição Jp (%)	6,0	4,0	13,0	7,7 ± 4,7	16,0	16,0	15,0	15,7 ± 0,6
PTM (bar)	5,6	5,5	5,5	5,5 ± 0,1	5,9	6,0	5,8	5,9 ± 0,1
Varição PTM (%)	18,0	8,0	16,0	14,0 ± 5,3	15,0	18,0	12,0	15,0 ± 3,0
Jp Esp (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	6,0	7,0	7,0	6,7 ± 0,6	6,8	6,4	6,0	6,4 ± 0,4
PAU (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	8,7	9,0	9,6	9,1 ± 0,4	8,5	8,1	8,2	8,3 ± 0,2
Recuperação (%)	15,6	18,4	18,5	17,5 ± 1,6	17,9	18,0	17,6	17,8 ± 0,2

Legenda: Jp = Fluxo de permeado [L.h⁻¹.m⁻²]; PTM = Pressão Transmembrana [bar]; Jp Esp = Fluxo de Permeado Específico [L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹]; PAU = Permeabilidade em Água Ultrapura [L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹];

As PTMs médias (Tabela 5.4) obtidas nas fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE foram estatisticamente diferentes entre experimentos, com base em teste estatístico “t” realizado, sendo que, na fase NF90NOVPUF, as PTMs dos experimentos variaram entre 8% e 18%, enquanto na fase NF90NOVEFE, as PTMs variaram entre 12% e 18%. Essas variações, como já mencionado, podem ser associadas aos aspectos operacionais e experimentais envolvidos durante as operações com a unidade-piloto de nanofiltração, como por exemplo, entrada de bolhas de ar na bomba e nos demais equipamentos do sistema devido à ação do agitador mecânico do reservatório de alimentação, presença de *fouling*, característica da matriz de alimentação, presença de CBZ, entre outro.

O fluxo de permeado (Tabela 5.4) da fase NF90NOVPUF foi, em média, igual à 35,0 ± 2,9 L.h⁻¹.m⁻², e na fase NF90NOVEFE, em média, equivalente à 33,2 ± 1,4 L.h⁻¹.m⁻², portanto, inferiores aos fluxos de permeado médios obtidos nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF (Tabela 5.3). Uma vez que a membrana do tipo NF90 é considerada uma membrana apertada, enquanto a membrana do tipo NF270 é considerada uma membrana aberta, já era previsto que a membrana do tipo NF90 alcançasse fluxos de permeado menores do que os fluxos de permeado obtidos pelas membranas do tipo NF270. Radjenovic *et al.* (2008) utilizando membranas NF90 em uma unidade de tratamento em escala real, operando com PTM igual a 6,0 bar e usando água subterrânea como matriz de alimentação, obtiveram um fluxo de permeado médio de 22,9 L.h⁻¹.m⁻². Gur-Reznik *et al.* (2011) empregando uma membrana NF90 para tratar permeado de BRM sob PTM de 5,0 bar, alcançou fluxos de permeado variando entre 17 e 42 L.h⁻¹.m⁻².

A Figura 5.6 apresenta as variações dos fluxos de permeado relativas ao fluxo de permeado inicial. Com relação à fase NF90NOVPUF, os fluxos de permeado variaram na faixa de 4% a 13%, entre experimentos (Tabela 5.4), e houve uma tendência de aumento do fluxo de permeado nos experimentos B e E1, e de redução no experimento E2 (Figura 5.6a). É notável, na fase NF90NOVPUF (Tabela 5.4), que após o experimento B, houve um aumento do fluxo de permeado médio, estabilizando-se nos experimentos E1 e E2. Na fase NF90NOVEFE, os fluxos de permeado tiveram variações semelhantes, na faixa de 15% a 16%, entre experimentos (Tabela 5.4), e foi observada uma tendência de decaimento dos fluxos de permeados do E1, primeiro experimento realizado nessa fase, para o B, último experimento realizado na referida fase (Figura 5.4b).

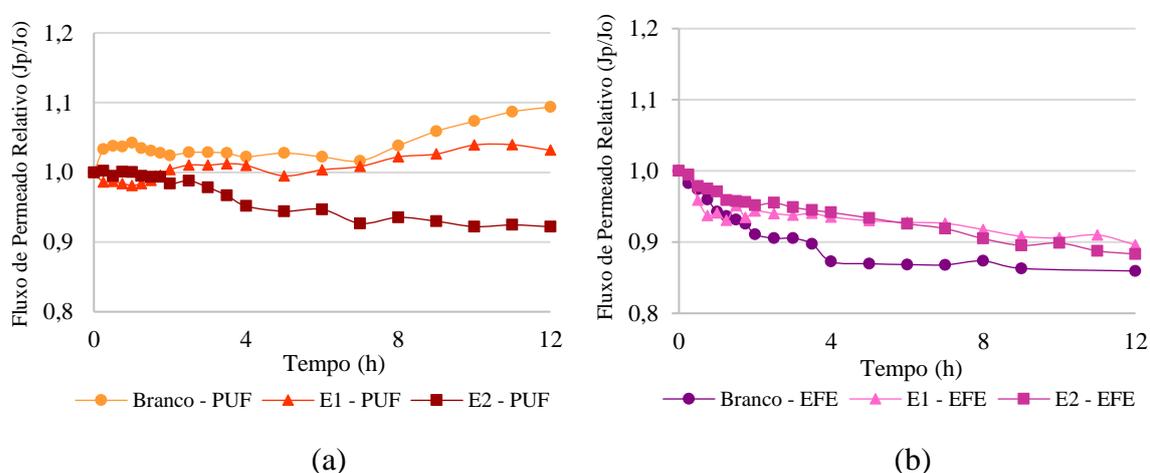


Figura 5.5 – Fluxo de permeado relativo (J_p/J_o), corrigidos à 25°C, durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases (a) NF90NOVPUF (Laranja), empregando a matriz PUF, e (b) NF90NOVEFE (Rosa), utilizando a matriz EFE.

É notável que após a primeira limpeza química, ou seja, depois do experimento B com a membrana NF90 utilizada na fase NF90NOVPUF, houve um aumento da capacidade de permeação da membrana, refletida nos aumentos do fluxo de permeado, da recuperação de permeado, do fluxo específico e da PAU (Figura 5.4 e Tabela 5.4). Esse aumento da capacidade de permeação, que também ocorreu após a primeira limpeza química da membrana NF270 na fase NF270NOVPUF, entre os experimentos B e E1, pode estar relacionado com o fato de as limpezas químicas serem empregadas em uma membrana totalmente nova e sem efeito notável de *fouling* remanescente, de modo a resultar no aumento dos poros da membrana e em percentual de recuperação da membrana acima de 100% do experimento B para o E1 da fase NF90NOVPUF (Figura 5.5).

Do E1 para o E2 da fase NF90NOVPUF, conforme pode ser observada na Figura 5.5, a restauração do sistema às condições anteriores foi de 79,3%, o que resultou em valores médios de fluxos de permeado, de recuperações e de fluxos específicos próximos entre esses dois experimentos (Figura 5.4 e Tabela 5.4). A PAU (Tabela 5.4) entre esses experimentos apresentou um leve aumento, passando de 9,0 para 9,6 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, e esse comportamento, distinto do comportamento dos outros parâmetros operacionais que apresentaram valores próximos, pode estar associada as limpezas químicas empregadas, cujo impacto nos poros da membrana já foi explicado anteriormente.

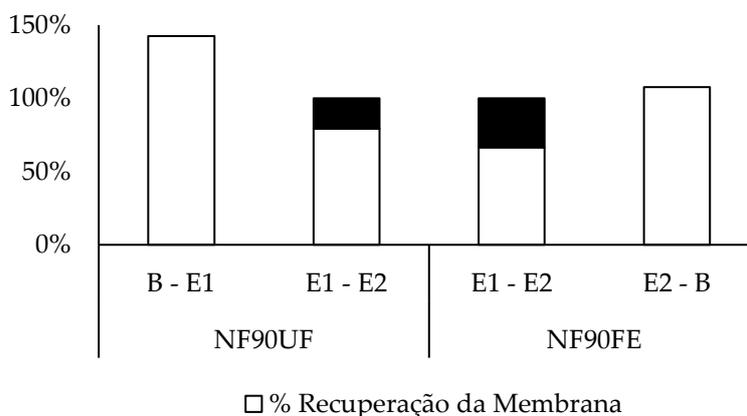


Figura 5.6 – Recuperação e *fouling* remanescente durante os experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE.

Empregando uma membrana NF90 e alimentando-a com matrizes sintéticas em pH igual a 8, Lin (2017) obteve percentuais de *fouling* remanescente variando entre 48% e 54%, valores esses superiores aos obtidos no presente estudo e que podem estar relacionados aos diversos aspectos inerentes a cada um dos estudos realizados, como por exemplo, matrizes de alimentação, procedimentos de limpeza e parâmetros operacionais diferentes.

Na fase NF90NOVEFE, uma tendência de decaimento dos fluxos de permeado, dos fluxos específicos e dos fluxos de concentrado foi constatada na sequência dos experimentos (E1, E2, B – Figura 5.4 e Tabela 5.4). Em termos de matéria orgânica, medida indiretamente pela ABS₂₅₄, a matriz EFE possui uma qualidade inferior se comparado a matriz PUF utilizada na fase anterior, o que pode ter contribuído para a diminuição da capacidade de permeação da membrana, não só entre experimentos, ou seja, do experimento E1 para o E2 e do experimento E2 para o B, como também ao longo de cada experimento (Figura 5.7), e para a prevalência de um *fouling* remanescente do experimento E1 para o experimento E2 (Figura 5.5).

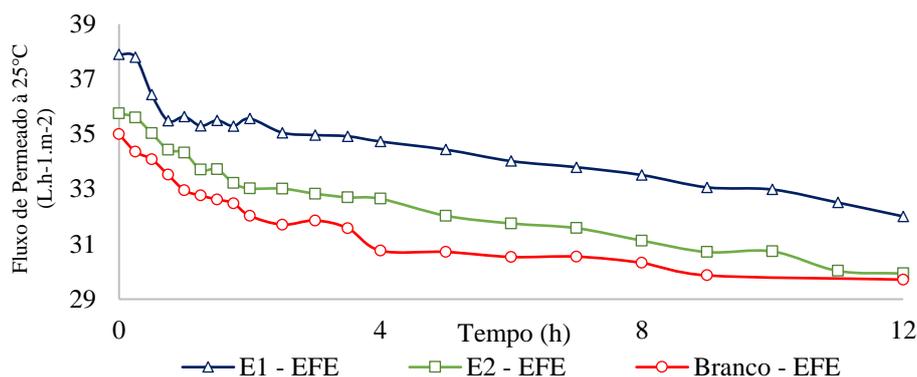


Figura 5.7 – Fluxo de permeado ao longo dos experimentos da fase NF90NOVEFE.

Além disso, o fato de as recuperações de permeado (Figura 5.4e e Tabela 5.4) não terem variado de maneira notável entre experimentos da fase NF90NOVEFE, pode ser atribuído a capacidade do *fouling* ter atuado, tanto na superfície da membrana, quanto na entrada do módulo da membrana NF90, promovendo a diminuição dos fluxos de concentrado e dos fluxos de permeado e, conseqüentemente, redução dos fluxos de alimentação, mantendo portanto as recuperações sem variações notáveis entre experimentos, diferente do que ocorreu com a membrana da fase NF270USDPUF, onde o *fouling*, devido a uma melhor qualidade da matriz de alimentação, atuou, predominantemente, na superfície dessa membrana, promovendo as reduções dos fluxos de permeado e das recuperações, e aumentos dos fluxos de concentrado entre os experimentos.

As PAU da fase NF90NOVEFE (Figura 5.4f e Tabela 5.4) variaram conforme a prevalência de *fouling* remanescente, entre experimentos, e o seu impacto na recuperação da membrana às condições anteriores (Figura 5.5). Do E1 para o E2, houve uma recuperação do sistema às condições anteriores equivalente à 66,4% (Figura 5.5), o que resultou num decaimento da capacidade de permeação da membrana e, conseqüentemente, na diminuição da PAU da membrana (Figura 5.4f e Tabela 5.4) que passou de 8,5 para 8,1 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, associada ao *fouling* remanescente após as limpezas químicas. Do E2 para o B, a PAU (Tabela 5.4) passou de 8,1 para 8,2 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, mantendo-se, praticamente, inalterável, porém, variando conforme a recuperação do sistema às condições anteriores que, entre esses experimentos, foi de 107,6% (Figura 5.5).

Comparando as fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE, constatou-se que o valor médio das médias de fluxos de permeado, fluxos específicos e PAUs (Tabela 5.3) da fase NF90NOVEFE foram levemente inferiores aos valores médios das médias dos respectivos

parâmetros obtidos na fase NF90NOVPUF, enquanto o valor médio das médias da PTM da fase NF90NOVEFE foi discretamente superior ao valor médio das médias do respectivo parâmetro obtido na fase NF90NOVPUF, ambos comportamentos são atribuídos, não só à qualidade das matrizes empregadas, onde na fase NF90NOVEFE a matriz de alimentação possuiu maior concentração de matéria orgânica (medida indiretamente pela ABS₂₅₄) e contribuiu para a prevalência de um *fouling* remanescente, como também às limpezas químicas empregadas na fase NF90NOVPUF, que aumentaram a capacidade de permeação da membrana entre experimentos da referida fase.

5.4 – REJEIÇÕES DOS PARÂMETROS QUALITATIVOS

A Tabela 5.5 e 5.6 mostram as rejeições médias dos parâmetros qualitativos analisados nos experimentos B, E1 e E2 das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF, e NF90NOVPUF e NF90NOVEFE, respectivamente.

Tabela 5.5 – Rejeições dos parâmetros qualitativos das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF.

Parâmetros	Rejeição média (%)							
	NF270USDPUF				NF270NOVPUF			
	B	E1	E2	Média geral	B	E1	E2	Média geral
ABS ₂₅₄	92	93	95	93	96	95	95	95
Condutividade	50	52	62	54	69	60	56	61
Dureza Total	77	79	88	81	93	86	85	88
Ca ²⁺	87	87	88	87	97	89	90	92
Mg ²⁺	87	86	86	86	76	67	62	68

Tabela 5.6 – Rejeições dos parâmetros qualitativos das fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE.

Parâmetros	Rejeição média (%)							
	NF90NOVPUF				NF90NOVEFE			
	B	E1	E2	Média geral	E1	E2	B	Média geral
ABS ₂₅₄	98	99	>99.9%	99	99	99	>99.9%	99
Condutividade	97	96	97	97	99	98	99	99
Dureza Total	97	98	98	98	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%
Ca ²⁺	97	98	96	97	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%
Mg ²⁺	>99.9%	>99.9%	>99.9%	100	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%

O processo de *fouling* existente na membrana utilizada na fase NF270USDPUF influenciou nas rejeições de alguns parâmetros qualitativos. Hajibabania *et al.* (2011) explica que, quando há aumentos da PTM e da rejeição da condutividade ao longo dos experimentos,

significa que o *fouling* existente funcionou, predominantemente, como uma barreira adicional; no entanto, quando a PTM aumenta e o percentual de rejeição da condutividade diminui, significa que houve a formação de uma torta de *fouling* porosa onde o fenômeno de concentração-polarização é um fator predominante para redução de rejeições.

Desse modo, pode-se inferir que o *fouling* existente na fase NF270USDPUF funcionou como uma barreira complementar na superfície da membrana, de modo que contribuiu para que a membrana dessa fase aumentasse a sua capacidade de retenção, resultando no aumento da rejeição de sais, medida pela rejeição da condutividade, e da rejeição da dureza total (Tabela 5.5), sobretudo do E1 para o E2.

As rejeições dos parâmetros qualitativos da fase NF270NOVPUF (Tabela 5.5), em sua maioria, reduziram após o experimento B, provavelmente, em reflexo da variabilidade de permeação através da membrana, oriunda da capacidade da limpeza em restaurar ou não a membrana utilizada na fase NF270NOVPUF às condições anteriores. Do experimento B para o E1 houve um aumento da capacidade de permeação pela membrana, o fluxo de permeado, por exemplo, foi de 49,0 para 56,7 L.h⁻¹.m⁻² (Tabela 5.5), resultando numa tendência de redução das rejeições de sais (condutividade), dureza total, Ca²⁺ e Mg²⁺ (Tabela 5.5). De acordo com Hajibabania *et al.* (2011), esse comportamento sugere que houve a formação de uma torta de *fouling* porosa onde o fenômeno de concentração-polarização é um fator predominante para redução de rejeições.

Fujioka *et al.* (2015) operou uma membrana NF270 virgem, ou seja, sem passar por qualquer procedimento de limpeza ou *fouling*, com fluxo de permeado de 42 L.h⁻¹.m⁻² e solução sintética como matriz de alimentação, e alcançou uma rejeição de condutividade e PAU iguais a 38% e 15,3 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, respectivamente. Após realizar uma limpeza alcalina com pH igual a 11, a rejeição da condutividade diminuiu para 22% e a PAU aumentou para 18,2 L L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, o que corrobora com a hipótese de que o emprego da limpeza alcalina aumenta a capacidade de permeação através da membrana.

Simon *et al.* (2013), Hajibabania *et al.* (2011) e Nghiem e Hawkes (2007) obtiveram rejeições de condutividade inferiores a 40% utilizando matrizes sintéticas como alimentação de membranas NF270 e associaram percentuais de rejeições baixos ao fenômeno de CP e as limpezas químicas empregadas. Gur-Renik *et al.* (2011) alcançou rejeições de condutividade

de 97,6% utilizando uma membrana NF270, valor esse levemente superior aos obtidos nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF. Percebe-se que, mesmo utilizando o mesmo tipo de membrana, ou seja, NF270, as rejeições de sais (condutividade) possuem grande variabilidade, dependendo das condições experimentais e operacionais.

Diferente do que ocorreu com a membrana utilizada na fase NF270USDPUF, onde o impacto do *fouling* foi notavelmente presente, a redução da capacidade de permeação através da membrana do E1 para E2 da fase NF270NOVPUF (Figura 5.1 e Tabela 5.3) não contribuiu para o aumento das rejeições de alguns dos seus parâmetros qualitativos (Tabela 5.5) ou para o aumento da capacidade de retenção por essa membrana, o que corrobora com o fato de o *fouling*, quando presente na membrana utilizada na fase NF270NOVPUF, não ter sido tão impactante nos parâmetros operacionais e rejeições, quanto foi a limpeza química nos experimentos realizados nessa fase. A rejeição de matéria orgânica, medida indiretamente pela ABS₂₅₄, manteve-se estável em todos os experimentos da fase NF270NOVPUF.

Comparando as fases que empregaram membranas NF270, notou-se que as rejeições médias da condutividade, da dureza total e da dureza cálcica alcançadas na fase NF270NOVPUF foram levemente superiores aos valores médios desses mesmos parâmetros apresentados na fase NF270USDPUF (Tabelas 5.5 e 5.6). Para esses parâmetros qualitativos, pode-se atribuir os percentuais de rejeições levemente inferiores na fase NF270USDPUF à ação, mesmo que não predominante, da Concentração-Polarização na membrana, uma vez que, a membrana utilizada nessa fase possuiu evidências de *fouling* mais presente na sua superfície.

A rejeição média de Mg²⁺ da fase NF270USDPUF foi superior à rejeição média da fase NF270NOVPUF (Tabela 5.5). As rejeições médias da ABS₂₅₄ foram superiores a 90% (Tabelas 5.5 e 5.6) em todas as fases investigadas, demonstrando a boa capacidade dos dois tipos de membranas empregadas neste estudo (NF270 e NF90), que são consideradas hidrofóbicas, em reter matéria orgânica e compostos hidrofóbicos, independente da matriz de alimentação ou do tempo de uso das membranas, nova ou usada.

As rejeições médias dos parâmetros qualitativos (Tabela 5.6) nas fases com a membrana NF90 foram, em média, superiores a 97%. Pelo fato da membrana NF90 ser considerada uma membrana apertada, já era esperado que a membrana NF90 alcançasse rejeições médias

dos parâmetros qualitativos superiores às rejeições médias obtidas pelas membranas NF270. Vale salientar que, o fato de as rejeições médias da dureza total, de Ca^{2+} e de sais nos experimentos da fase NF90NOVPUF serem superiores a 99%, enquanto nos experimentos da fase NF90NOVEFE, essas rejeições variarem entre 97% e 98%, estão associados à matriz de alimentação empregada em cada experimento, o que provocou pequenas diferenças nas rejeições médias desses parâmetros qualitativos.

Azais *et al.* (2014), usando matriz sintética como alimentação, obtiveram rejeições de ABS_{254} entre 94,1% e 99,7%, ao utilizar membranas NF90, e entre 95,5% e 99%, ao empregar membranas NF270, portanto, próximos aos valores médios obtidos no presente trabalho. Por outro lado, Bellona e Drewes (2007), que utilizaram uma unidade piloto com membrana NF90 para tratar permeado de microfiltração de uma ETA, alcançaram uma rejeição de condutividade equivalente a 48,4%, inferior a encontrada neste estudo.

5.5 – REJEIÇÕES DE CARBAMAZEPINA

A Tabela 5.7 mostra os percentuais médios de rejeição de CBZ do E1 e do E2 realizados nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF. Já a Figura 5.8 apresenta o comportamento das rejeições de CBZ, e suas concentrações na alimentação e no permeado, durante os experimentos E1 e E2 das referidas fases.

Tabela 5.7 – Rejeições médias de CBZ dos experimentos E1 e E2 das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF.

Experimentos	NF270USDPUF				NF270NOVPUF			
	Mín	Máx	Média ± D.P.	C.V.	Mín	Máx	Média ± D.P.	C.V.
E1	92,6%	94,3%	93,1% ± 0,8%	0,8%	72,1%	79,5%	76,0% ± 3,0%	4,0%
E2	89,3%	96,7%	94,0% ± 2,6%	2,7%	79,5%	82,6%	81,3% ± 1,0%	1,2%
Geral			93,6% ± 0,6%	0,7%			78,7% ± 3,7%	4,8%

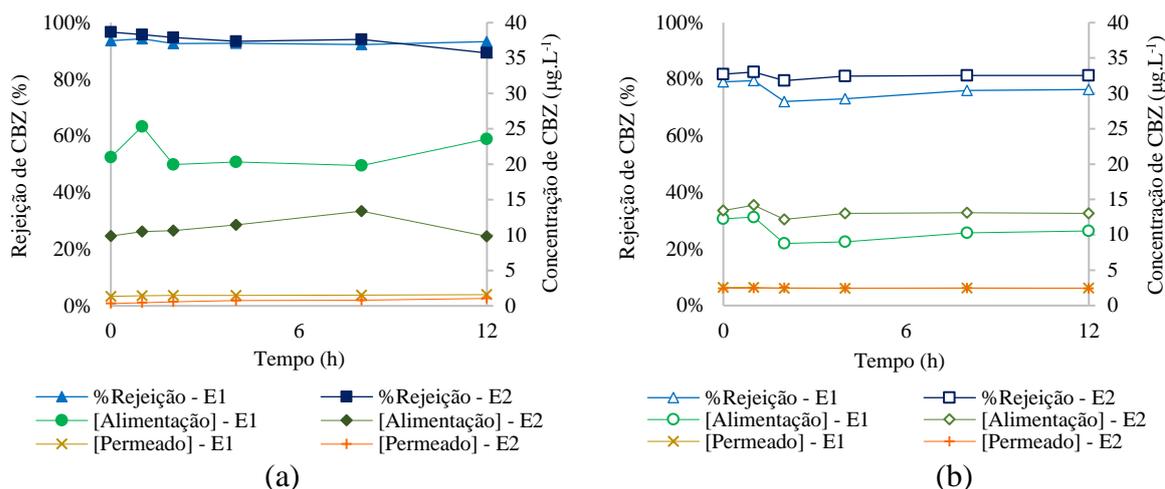


Figura 5.8 – Rejeição e concentração de CBZ na alimentação e no permeado ao longo dos experimentos das fases (a) NF270USDPUF e (b) NF270NOVPUF.

Observando a Figura 5.8, é notável que a concentração de CBZ no permeado teve pouca influência da concentração de CBZ na matriz de alimentação na faixa analisada. Portanto, as variações de rejeições de CBZ ao longo de cada um dos experimentos foram diretamente relacionadas com as variações de concentrações de CBZ medidas na alimentação em cada tempo de coleta.

O fato de a fase NF270USDPUF apresentar percentuais de rejeição de CBZ mais elevados (Tabela 5.7 e Figura 5.8) pode ser atribuído, não só às dimensões dos poros da membrana, como também ao *fouling* mais evidente nessa fase. Vale notar que as dimensões moleculares da CBZ são muito próximas das dimensões dos poros da membrana do tipo NF270, além da massa molar da CBZ ser maior do que a MMCO desse tipo de membrana (Tabelas 3.5 e 4.1), desse modo, pôde-se constatar que, como a CBZ é um composto neutro na faixa de valores de pH dos experimentos com as membranas NF270 (Tabela 5.4), a exclusão estérica de CBZ na fase NF270USDPUF pode ter sido o mecanismo de rejeição atuante.

Além disso, a exclusão estérica da CBZ na fase NF270USDPUF pode ter sido intensificada com a incrementação do *fouling* na membrana entre os experimentos, de modo a proporcionar rejeições de CBZ maiores que as rejeições de CBZ apresentadas pela membrana empregada na fase NF270NOVPUF, cujas limpezas químicas promoveram aumento da PAU da membrana do B para o E1 e uma possível influência do *fouling* só foi evidenciado na passagem do experimento E1 para o E2.

Alguns autores (Simon *et al.*, 2013; Comerton *et al.*, 2008; Fujioka *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2018; Bellona e Drewes, 2007) também reportaram a exclusão estérica de CBZ por membranas do tipo NF270 como o mecanismo de retenção desse composto. Beier *et al.* (2010) empregou uma membrana NF270 para tratar permeado de BRM com concentração média inicial de CBZ igual à, aproximadamente, 1 ng/L e obtiveram rejeições de CBZ entre 80,87% e 88,65%. Simon *et al.* (2013) usou também membrana NF270 para tratar efluente de tratamento biológico de ETE enriquecido com 750µg/L de CBZ e obteve rejeições de CBZ entre 60% e 75%. Ambos os autores atribuíram os percentuais de rejeição de CBZ obtidos à exclusão estérica desse composto pelas membranas utilizadas.

Ademais, deve-se ressaltar também a contribuição das interações soluto-soluto e soluto-membrana entre a CBZ, a matriz de alimentação e a membrana. A CBZ é considerada um composto hidrofóbico, dessa forma, possuindo afinidade, tanto com a membrana hidrofóbica, quanto com a matéria orgânica presente na matriz de alimentação. As rejeições de matéria orgânica, medidas por meio da rejeição de ABS₂₅₄ (Tabela 5.5), foram superiores a 95% nas fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF, sugerindo que a interação *fouling*, predominantemente composto de matéria orgânica, e soluto hidrofóbico, a CBZ, pode também ter contribuído para o aumento das rejeições de CBZ, de 72,1% para 96,7% (Tabela 5.7) do experimento E1 para E2 das referidas fases. Como já mencionado, esses aumentos das rejeições de CBZ, entre os experimentos E1 e E2 das fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF, também estão diretamente relacionados com as variações de concentrações de CBZ medidas na alimentação de cada experimento (Figura 5.8).

Arola *et al.* (2017), Fujioka *et al.* (2015), Comerton *et al.* (2009) e Sadmani *et al.* (2014) concluíram em seus estudos que a associação entre a CBZ, membrana e matéria orgânica presente na alimentação foi um fator fundamental para o aprimoramento dos percentuais de rejeições de CBZ por meio de membranas NF270. Utilizando membranas NF270, Arola *et al.* (2017) alcançou percentuais de rejeição de CBZ entre 81% e 95% utilizando permeado de BRM como alimentação, já Fujioka *et al.* (2015) obteve rejeições de CBZ entre 67,5% e 90%, operando o mesmo tipo de membrana, porém, com matriz de alimentação sintética.

Comerton *et al.* (2008) atingiu uma rejeição média de CBZ equivalente a 71,2%, empregando uma membrana NF270 para tratar permeado de BRM, enquanto Azais *et al.* (2016) empregando o mesmo tipo de membrana e permeado de BRM obteve rejeições de

CBZ entre 87,5% e 97,5%. Observando-se os valores de rejeições de CBZ obtidos pelos autores mencionados, percebe-se que as rejeições médias de CBZ, na faixa de 72,1% a 96,7%, durante as fases NF270USDPUF e NF270NOVPUF, aproximam-se dos valores encontrados pelos referidos pesquisadores.

A Tabela 5.8 mostra os percentuais médios de rejeição de CBZ do E1 e do E2 realizados nas fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE. A Figura 5.9 apresenta o comportamento das rejeições de CBZ e suas concentrações na alimentação e no permeado, durante os experimentos E1 e E2 das referidas fases.

Tabela 5.8 – Rejeições médias de CBZ dos experimentos das fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE.

Experimentos	NF90NOVPUF			NF90NOVEFE		
	Mín	Máx	Média	Mín	Máx	Média
E1	99.8%	99.8%	99.8%	>99.9% ^a	>99.9% ^a	>99.9% ^a
E2	99.9%	99.9%	99.9%	>99.9% ^a	>99.9% ^a	>99.9% ^a
Geral			99.9%			>99.9% ^a

^a Concentração de CBZ nos permeados abaixo do limite de quantificação (LD);

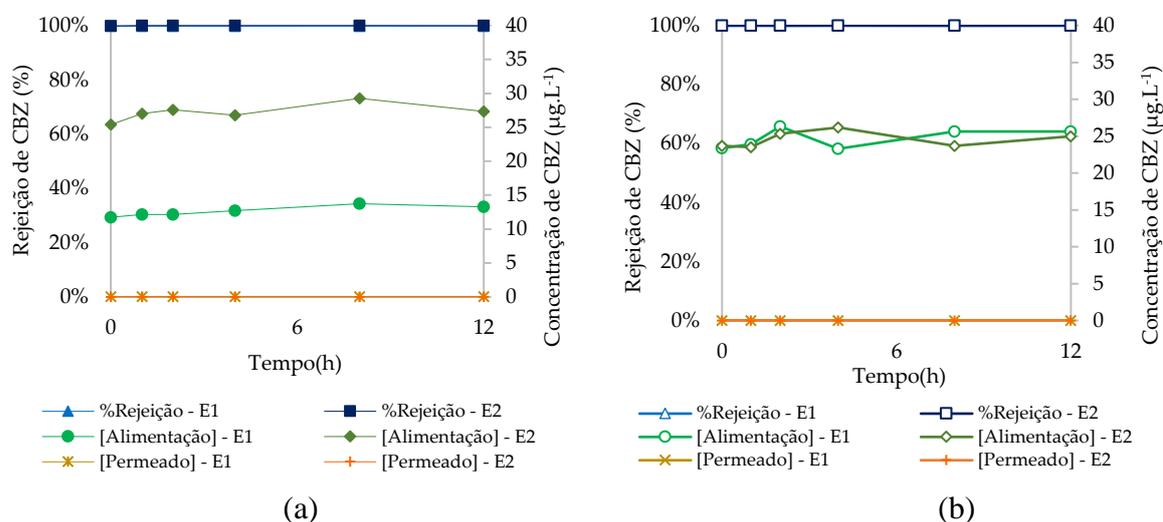


Figura 5.9 – Rejeição e concentração de CBZ na alimentação e no permeado ao longo dos experimentos das fases (a) NF90NOVPUF e (b) NF90NOVEFE.

As rejeições de CBZ nas duas fases que empregaram a membrana NF90 foram superiores a 99.8% (Tabela 5.8 e Figura 5.9) e, assim como ocorreu nos experimentos com as membranas NF270, mesmo com a concentração de CBZ variando na alimentação, a concentração desse

composto no permeado manteve-se inalterável e abaixo do limite de detecção do método. Além disso, o fato de a membrana NF90 ser mais apertada promoveu rejeições médias de CBZ superiores às rejeições médias de CBZ obtidas nas fases que foram usadas membranas NF270.

Como a CBZ, na faixa de valores de pH das matrizes de alimentação utilizadas (Tabela 5.4), é um composto neutro, pôde-se inferir que, assim como ocorreu nos experimentos com as membranas NF270, a exclusão estérica foi também o mecanismo de rejeição predominante nas fases que empregaram a membrana NF90, independente das matrizes de alimentação utilizadas nos experimentos.

Lin (2017) tratou matriz sintética em pH igual a 8 utilizando uma membrana NF270 e uma membrana NF90, em escala de bancada. Os percentuais de rejeição de CBZ alcançados em seus experimentos com a membrana NF270 variaram entre 15% e 35%, já nos experimentos com a membrana NF90, as rejeições variaram entre 65% e 90%, rejeições essas inferiores as obtidas neste estudo para as respectivas membranas. Azais *et al.* (2016) destacam a limitação que representa o uso de soluções sintéticas como matrizes de alimentação na previsão dos mecanismos de rejeição em processos de NF, de modo a apresentarem resultados contraditórios se comparados a experimentos desenvolvidos em condições reais.

Radjenovic *et al.* (2008) trataram água subterrânea, com concentração média de CBZ igual à 84,5 ng/L, usando membranas NF90, em escala real, e obteve rejeições de CBZ superiores a 98%. Azais *et al.* (2016) utilizando uma membrana NF90 para tratar permeado de BRM com concentração de CBZ equivalente à 750 µg/L, obtiveram rejeições média de CBZ entre 90% e 95%. Miralles-Cuevas *et al.* (2013) empregaram o mesmo tipo de membrana, porém, para tratar água potável com concentração de CBZ de 100 µg/L, e alcançaram rejeições de CBZ entre 92% e 94%. Nghiem e Hawkes (2007) alcançaram uma rejeição de CBZ superior a 95%, operando uma membrana NF90 no tratamento de matriz sintética com concentração de CBZ igual à 750 µg/L. Observando-se as rejeições de CBZ encontradas pelos referidos autores e as obtidas neste estudo, percebe-se rejeições de CBZ por membrana NF90 iguais ou superiores a 90%, e isso pode estar associado à exclusão estérica do composto por membranas NF90, uma vez que, a mesma possui MMCO (Tabela 4.1) inferior a MM da CBZ.

5.6 – APLICAÇÃO DO MODELO DE HERMIA

A Figura 5.10 apresenta o comportamento do fluxo de permeado ao longo dos experimentos B, E1 e E2 desenvolvidos nas quatro fases de experimentais deste trabalho (NF270USDPUF, NF270NOVPUF, NF90NOVPUF e NF90NOVEFE).

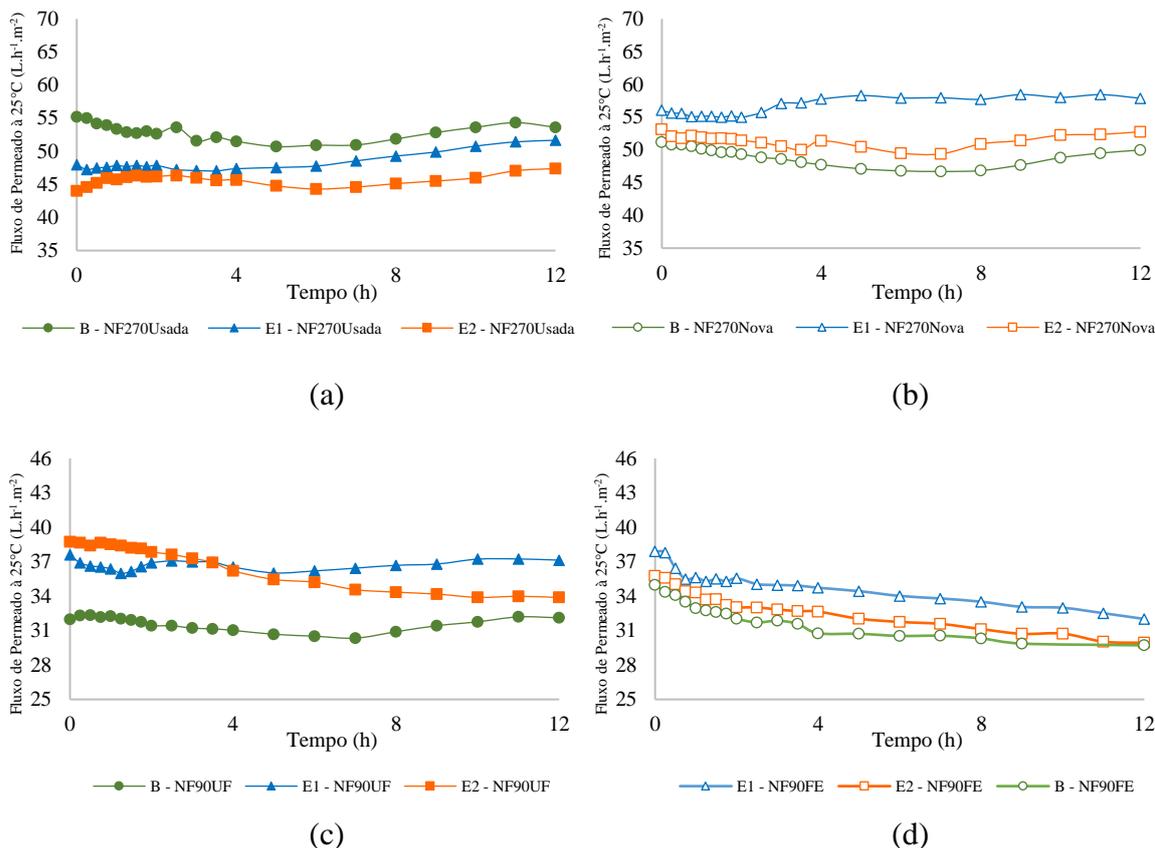


Figura 5.10 – Fluxo de permeado ao longo dos experimentos B, E1 e E2 nas fases (a) NF270USDPUF, (b) NF270NOVPUF, (c) NF90NOVPUF e (d) NF90NOVEFE.

Como pode ser observado na Figura 5.10, apenas quatro experimentos (E2 da fase NF90NOVPUF e o E1, E2 e B da fase NF90NOVEFE) apresentaram um comportamento decrescente dos fluxos de permeado ao longo do tempo de operação, demonstrando o efeito do *fouling* na membrana do tipo NF90 a partir do E2 da fase NF90NOVPUF e sua acentuação ao longo dos experimentos da fase NF90NOVEFE. Dessa forma, o modelo adaptado de Hermia para operações com fluxo tangencial (Field, 1995; Vincent-Vela, 2009) foi aplicado apenas a estes experimentos. A Tabela 5.9 apresenta os valores R²s obtidos em cada um desses experimentos para cada parâmetro “n” investigado (Tabela 4.3).

Tabela 5.9 – Coeficientes de regressão linear (R^2) resultantes da aplicação do modelo adaptado de Hermia.

Mecanismos de <i>fouling</i>	E2 – NF90NOVPUF	E1 – NF90NOVEFE	E2 – NF90NOVEFE	B – NF90NOVEFE
n = 0 (Formação da torta)	0,96	0,91	0,94	0,88
n = 1 (Bloqueio parcial)	0,95	0,90	0,93	0,83
n = 1,5 (Bloqueio interno)	0,95	0,89	0,93	0,82
n = 2 (Bloqueio completo)	0,95	0,88	0,92	0,81

Pode-se observar na Tabela 5.9 que, em todos os experimentos abordados, os dados apresentaram bons ajustes aos modelos dos diferentes mecanismos os mecanismos de *fouling*, porém, em termos do R^2 , o mecanismo de *fouling* predominante parece ser a formação da camada de gel ou formação da torta. Nesse caso, partículas presentes na alimentação se acumularam na superfície polimérica da membrana sem bloquear seus poros, formando uma camada gelatinosa complementar, permeável e uniforme em sua superfície, que contribuiu para a redução dos fluxos de permeado (Figura 5.4a), para o incremento da rejeição de sais (Tabela 5.6) e para o aumento das PTMs (Figura 5.4b) ao longo dos experimentos analisados.

Os comportamentos do fluxo de permeado, rejeição de sais e da PTM, ao longo dos experimentos abordados, associados com o mecanismo de *fouling* predominante, ou seja, a formação da torta, corroboram com a constatação obtida por Hajibabania *et al.* (2011), onde relatam que, quando há aumentos da PTM e da rejeição da condutividade ao longo dos experimentos, significa que o *fouling* existente funcionou, predominantemente, como uma barreira adicional, portanto, funcionando como uma barreira complementar na superfície da membrana, de modo a contribuir para que a membrana aumente a sua capacidade de retenção.

Garcia-Ivars *et al.* (2017) empregaram uma membrana NF270 para tratar, durante 4 horas, efluente de tratamento biológico de ETE, em diferentes valores de pH (6, 7 e 8) e constataram, após aplicação do modelo adaptado de Hermia em seus experimentos, que o bloqueio completo do poro (n=2) foi o mecanismo de *fouling* predominante quando a matriz de alimentação estava com pH igual a 6, apresentando R^2 igual à 0,98 e superior aos valores de R^2 fornecidos pelos outros modelos de *fouling*, que variaram entre 0,93 e 0,97. Já a formação da torta (n=0), cujos valores de R^2 variaram entre 0,96 e 0,97, foi o mecanismo de *fouling* que predominou quando a matriz de alimentação estava com valores de pH iguais

a 7 e 8, uma vez que, conforme autores, os valores de R^2 obtidos pelos outros modelos foram inferiores e variaram entre 0,93 e 0,95.

No presente estudo, os valores de pH das matrizes de alimentação PUF e EFE (Tabelas 5.1 e 5.2) foram, em média, próximos a 7, e o mecanismo de *fouling* predominante nos experimentos analisados (Tabela 5.9) foi a formação da torta ($n=0$), com valores de R^2 entre 0,88 e 0,96, dessa forma, pode-se constatar que os resultados obtidos nesta pesquisa se assemelham aos resultados alcançados por Garcia-Ivars *et al.* (2017) na condição da matriz de alimentação com valor de pH igual a 7.

Lin (2017) utilizou tanto uma membrana NF270, quanto uma membrana NF90, operando por 48 horas com matriz sintética (água ultrapura com ácidos húmicos) e em pH igual a 8. Nos experimentos com a membrana NF270, Lin (2017) obteve que o mecanismo de *fouling* predominante foi a formação da torta ($n=0$) na superfície da membrana, apresentando valor de R^2 igual a 0,99, logo, superior aos valores de R^2 dos outros mecanismos de *fouling* investigados, que variaram entre 0,89 e 0,98. Já nos experimentos com a membrana NF90, o mecanismo de *fouling* predominante foi bloqueio incompleto dos poros ($n=1$), com valor de R^2 equivalente a 0,95, e superior aos valores de R^2 dos outros mecanismos de *fouling* analisados, que variaram entre 0,81 e 0,94. No que tange a membrana NF90, nota-se que o mecanismo de *fouling* predominante nos experimentos do presente estudo (formação da torta) foi diferente do mecanismo de *fouling* predominante (bloqueio incompleto dos poros) nas análises experimentais realizadas por Lin (2017).

Lin *et al.* (2018) utilizou uma membrana NF90 para tratar, por 24h, matriz sintética (água ultrapura com alginato de sódio) e depois alterou as propriedades químicas da membrana NF90. O mecanismo de *fouling* predominante nos experimentos com a membrana NF90 inalterada quimicamente foi o bloqueio incompleto dos poros, apresentando valor de R^2 igual a 0,98, logo, superior aos valores de R^2 dos outros mecanismos de *fouling* investigados, que variaram entre 0,60 e 0,97. Na membrana NF90 quimicamente alterada, dois mecanismos de *fouling* prevaleceram, tanto o bloqueio incompleto dos poros, quanto o bloqueio completo dos poros, ambos mecanismos com valores de R^2 entre 0,87 e 0,99. Mesmo empregando-se o mesmo tipo de membrana, NF90, os mecanismos de *fouling* predominantes obtidos por Lin *et al.* (2018) são diferentes do mecanismo de *fouling* predominante encontrado neste

estudo, o que ressalta a grande variabilidade de resultados obtidos em função das condições operacionais e experimentais.

6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho, foi possível investigar as influências de dois modelos comerciais de membrana de NF, a NF270 e a NF90, e de diferentes matrizes de alimentação, permeado de unidade de ultrafiltração que recebia efluente de decantador secundário em uma estação de tratamento de esgoto por lodos ativados (PUF) e efluente final da estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte (EFE), nos parâmetros operacionais avaliados nos experimentos e na rejeição de carbamazepina (CBZ) desses experimentos.

Os resultados mostraram que o *fouling* já presente na fase NF270USDPUF impactou os parâmetros operacionais e a rejeição de CBZ. Os fluxos específicos obtidos nas etapas NF270USDPUF e NF270NOVPUF foram, respectivamente, iguais a $9,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$ e $10,2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, enquanto as rejeições de CBZ foram, respectivamente, 93,6% e 78,7%. Na fase NF270USDPUF, o *fouling* serviu como uma barreira complementar na superfície da membrana.

Na etapa NF270NOVPUF, a efetividade da limpeza em restaurar à membrana as condições anteriores foi a responsável por influenciar nos valores dos parâmetros operacionais e nas rejeições de CBZ.

Nos experimentos com a membrana NF90, o procedimento de limpeza, bem como as matrizes de alimentação utilizados, influenciaram o comportamento dos parâmetros operacionais ao longo dos experimentos. Durante a fase NF90NOVPUF, os parâmetros operacionais variaram em função da habilidade da limpeza em restaurar a membrana NF90 às condições anteriores, enquanto ao longo da fase NF90NOVEFE, uma tendência de decaimento de alguns parâmetros operacionais foi observada devido a maior concentração de matéria orgânica (medida indiretamente pela ABS_{254}) na matriz de alimentação empregada que contribuiu para o surgimento de um *fouling* remanescente.

Nas fases NF90NOVPUF e NF90NOVEFE, os fluxos específicos foram $6,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$ e $6,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, respectivamente, e as rejeições médias de CBZ obtidas foram superiores a 99,9% em ambas as fases, demonstrando que as matrizes de alimentação utilizadas não influenciaram na rejeição de CBZ.

Sob avaliação da mesma matriz de alimentação (PUF) e de membranas novas (fases NF270NOVPUF e NF90NOVPUF), foi constatado que o tipo de membrana influenciou na rejeição de CBZ e nos parâmetros operacionais. A membrana NF90 apresentou menores PAU e recuperação de permeado, $9,1 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e 17,5%, respectivamente, e maior rejeição de CBZ se comparada à da membrana NF270, que alcançou PAU e recuperação de permeado iguais a $13,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e 24,2%, respectivamente, além de uma rejeição de CBZ equivalente à 78,7%. Esses resultados podem ser justificados pelo fato de a membrana NF90 possuir MMCO menor que a membrana NF270, sendo a exclusão estérica mais acentuada na membrana NF90.

Reduções dos fluxos e recuperações de permeado foram notados ao longo dos experimentos da fase NF90NOVEFE, de modo a permitir a aplicação do modelo de Hermia adaptado para operações com fluxo tangencial. O modelo adaptado de Hermia indicou a formação da torta como o mecanismo de *fouling* predominante nos experimentos avaliados e responsável pelas reduções de fluxos de permeado, fluxos específicos, PAUs e recuperações de permeado nesses experimentos.

Devido à variabilidade de parâmetros operacionais (PTM, vazão de alimentação, temperatura, pH, entre outros) aplicáveis em experimentos de NF, às possibilidades de combinações de tratamentos de esgoto, os tipos de matrizes de alimentações utilizados em NF, os diversos microcontaminantes emergentes presentes nas diversas matrizes ambientais e as limitações experimentais do presente trabalho, recomenda-se:

- Investigar o comportamento dos parâmetros operacionais e das rejeições de experimentos com membranas de NF operando em longa duração com pressões de alimentação diferentes do presente estudo;
- Analisar como matrizes de alimentação de características qualitativas notavelmente distintas podem impactar no comportamento da NF à longo prazo, em termos de parâmetros operacionais e nas suas rejeições;
- Verificar como variam as rejeições de microcontaminantes emergentes com diferentes cargas superficiais elétricas (positiva, neutra e negativa) empregando-se matrizes de alimentação com diferentes valores de pH;

- Combinar a NF, tanto com diferentes tipos de membranas de NF, quanto com outros tipos de tratamentos (OR, photon-fenton, fotólise por radiação UV, adsorção com carvão ativado *etc.*), de modo a produzir um permeado com características que atendam necessidades específicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbt-Braun, G.; Börnick, H.; Brandão, C. C. S.; Cavalcanti, C. B. G.; Cavalcanti, C. P.; Frimmel, F. H.; Majewsky, M.; Steiniger, B.; Tröster, M.; Worch, E. (2014). "Water quality of tropical reservoirs in a changing world - the case of Lake Paranoá, Brasília, Brazil" In: Lorz, Carsten; Makeschin, Franz e Weiss, Holger (eds.) *Integrated Water Resource Management in Brazil*. IWA Publishing, Londres, UK., 73–95.
- Abegglen, C.; Joss, A.; Mc Ardell, C.S.; Fink, G.; Schlüsener, M.P.; Ternes, T.A.; Siegrist, H. (2009). "The fate of selected micropollutants in a single-house MBR". *Water Research*, 43, 2036–2046.
- AMTA – American Membrane Technology Association. (2010). Pretreatment for Membrane Processes. Improving America's Waters Through Membrane Treatment and Desalting. Disponível em: https://www.amtaorg.com/wp-content/uploads/12_Pretreatment.pdf. Acesso em: 14 de julho de 2021.
- APHA. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22ª Edição, AWWA, E.U.A.
- Arola, K.; Hatakka, H.; Manttari, M.; Kallioinen, M. (2017). "Novel process concept alternatives for improved removal of micropollutants in wastewater treatment". *Separation And Purification Technology*, 186, 333-341.
- Arye G, Dror I, Berkowitz B. (2011) "Fate and transport of carbamazepine in soil aquifer treatment (SAT) infiltration basin soils". *Chemosphere*, 82(2), 244-52. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.062.
- Atkinson DE, Brice-Bennett S, D'Souza SW. (2007). "Antiepileptic medication during pregnancy: does fetal genotype affect outcome?" *Pediatr Res*, 62 (2), 120-7. doi: 10.1203/PDR.0b013e3180a02e50.
- Azais, A.; Mendret, J.; Gassara, S.; Petit, E.; Deratani, A.; Brosillon, S. (2014). "Nanofiltration for wastewater reuse: counteractive effects of *fouling* and *matrice* on the rejection of pharmaceutical active compounds". *Separation and Purification Technology*, 133, 313 - 327.
- Azais, A.; Mendret, J.; Petit, E.; Brosillon, S. (2016). "Evidence of solute-solute interactions and cake enhanced concentration polarization during removal of pharmaceuticals from urban wastewater by nanofiltration". *Water Research*, 104, 156-167.

- Beier S, Köster S, Veltmann K, Schröder H, Pinnekamp J. (2010). "Treatment of hospital wastewater effluent by nanofiltration and reverse osmosis". *Water Sci Technol*, 61(7), 1691-8. doi: 10.2166/wst.2010.119.
- Bellona C, Drewes JE. (2007). "Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study". *Water Res.*, 41 (17), 3948-58. doi: 10.1016/j.watres.2007.05.027.
- Bellona, C.; Marts, M.; Drewes, J.E. (2010). "The effect of organic membrane *fouling* on the properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes". *Separation and Purification Technology*, 74, 44-54.
- Bergé, A.; Vulliet, E. (2015). "Development of a method for the analysis of hormones and pharmaceuticals in earthworms by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)". *Anal Bioanal Chem*, 407 (26), 7995-8008. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8972-z>
- BRASIL. Nota Técnica nº 270 de agosto de 2013.
- Cavalcanti, C.M.P. (2017). *Monitoramento Comparativo da Concentração de Contaminantes Emergentes nos Principais Mananciais do Distrito Federal*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, DF, 113p.
- Chang, E.E.; Yang, S.Y.; Huang, C.P.; Liang, C.H.; Chiang, P.C. (2011). "Assessing the *fouling* mechanisms of high-pressure nanofiltration membrane using the modified Hermia model and the resistance-in-series model". *Separation and Purification Technology*, 79, 329-336.
- Chen, S.-S.; Taylor, J. S.; Luke, M.; Norris, C.D. (2004). "Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes". *Desalination*. 160, 103-111. [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90000-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90000-8)
- Cheryan (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. CRC Press, Lancaster, Pensilvânia, Estados Unidos, 552 p.
- Childress, A. e Elimelech, M. (2000). "Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics." *Environmental Science & Technology*, 34. <http://dx.doi.org/10.1021/es0008620>
- Comerton, A. M.; Andrews, R.C.; Bagley, D.M.; 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.; Bagley, D.M. (2009). “The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off”. *Journal of Membrane Science*, 327, 155-163. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.013>.
- Cummings, C.; Stewart, M.; Stevenson, M.; Morrow, J.; Nelson, J.; (2011). “Neurodevelopment of children exposed in utero to lamotrigine, sodium valproate and carbamazepine”. *Arch Dis Child*, 96, 643-647. <https://doi.org/10.1136/adc.2009.176990>
- Daneshvar, A.; Svanfelt, J.; Kronberg, L.; Prévost, M.; Weyhenmeyer, G.A.; (2010). “Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river-lake system”. *Chemosphere*, 80, 301-309.
- Dolar, D.; Gros, M.; Rodriguez-Mozaz, S.; Moreno, J.; Comas, J.; Rodriguez-Roda, I.; Barceló, D. (2012). “Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR–RO”. *Journal of Hazardous Materials*, 239–240, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.029>
- Dražević, E.; Kosutić, K.; Dananić, V.; Pavlović, D.M. (2013). "Coating layer effect on performance of thin film nanofiltration membrane in removal of organic solutes". *Separation and Purification Technology*, 118, 530-539.
- Ferrari B, Paxéus N, Giudice RL, Pollio A, Garric J (2003) Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9)
- Field, R.W.; Wu, D.; Howell, J.A.; Gupta, B.B. (1995). “Critical flux concept for microfiltration *Fouling*”. *Journal of Membrane Science*, 100, 259 - 272.
- FILMTEC™ (2020a). “Form No. 45-D01520 Ver 3 FilmTec™ NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems”. Disponível em: <<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01520-en.pdf>> Acesso em 20/09/2021.
- FILMTEC™ (2020b). “Form No. 45-D01504-en Rev 3 FilmTec™ Reverse Osmosis Membrane Technical Manual”.
- FILMTEC™ (2021). “Form No. 45-D01529 Rev 5 FilmTec™ NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems”. Disponível em: <

<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01529-en.pdf> > Acesso em 20/09/2021.

- Fujioka T, Khan SJ, McDonald JA, Nghiem LD (2015) Rejection of trace organic chemicals by a nanofiltration membrane: The role of molecular properties and effects of caustic cleaning. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* <https://doi.org/10.1039/C5EW00170F>
- Fujioka T, Khan SJ, McDonald JA, Roux A, Poussade Y, Drewes JE, Nghiem LD (2014) N-nitrosamine rejection by reverse osmosis: Effects of membrane exposure to chemical cleaning reagentes. *Desalination* 343:60-66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.10.032>
- Ganiyu SO, van Hullebusch ED, Cretin M, Esposito G, Oturan MA (2015) Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology* 156:891-914. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059>
- Garcia-Ivars, J., Martella, L., Massella, M., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda M., Iborra-Clar, M. (2017). “Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants”. *Water Research*, 125, 360-373.
- Gur-Reznik, S.; Koren-Menashe, I.; Heller-Grossman, L.; Rufel, O.; Dosoretz, C. G. (2011). “Influence of seasonal and operating conditions on the rejection of pharmaceutical active compounds by RO and NF membranes.” *Desalination*, 277, 250-256.
- Habert, A. C.; Borges, C. P. e Nobrega, R. (2006). *Processos de separação com membranas*. E-papers, Rio de Janeiro, Brasil, 180 p.
- Hai FI, Yang S, Asif MB, Sencadas V, Shawkat S, Sanderson-Smith M, Gorman J, Xu Z-Q, Yamamoto K (2018) Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. *Water*. <https://doi.org/10.3390/w10020107>
- Hajibabania S, Verliefde A, Drewes J, Nghiem L, Mc Donald J, Khan S, Le-Clech P (2011) Effect of *fouling* on removal of trace organic compounds by nanofiltration. *Drinking Water Engineering and Science* 4(1):71-82. <http://dx.doi.org/10.5194/dwesd-4-117-2011>
- Han GH, Hur HG, Kim S D (2006) Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: Occurrence and toxicity to daphnia magna. *Environ. Toxicol. Chem.* 25:265–271.

- Harwood JJ (2014) Molecular markers for identifying municipal, domestic and agricultural sources of organic matter in natural waters. *Chemosphere* 95:3-8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.104>
- Hermia, J. (1982). “Constant pressure blocking filtration laws e application to powerlaw non-newtonian fluids”. *IChemE*, 60, 183 - 187.
- Hernandez F, Ibanez M, Bade R, Bijlsma L, Sancho JV (2014) Investigation of pharmaceuticals and illicit drugs in waters by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.08.003>
- Hillis DG, Antunes P, Sibley PK, Klironomos JN, Solomon KR (2008) Structural responses of daucus carota root-organ cultures and the arbuscular mycorrhizal fungus, glomus intraradices, to 12 pharmaceuticals. *Chemosphere* 73:344–352. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.019>.
- Hoslett, J.; Massara, T. M.; Malamis, S.; Ahmad, D.; Boogaert, I. V. D.; Katsou, E.; Ahmad, B.; Ghazal, H.; Simons, S.; Wrobel, L.; Jouhara, H. (2018). “Surface water filtration using granular media and membranes: A review.” *Science Of the Total Environment*, 639, 1268-1282.
- Jayasiri HB, Purushothaman CS, Vennila A (2013) Pharmaceutically Active Compounds (CFAs): A Threat for Aquatic Environment? *Marine Science: Research & Development*. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9910.1000e122>
- Jentink J, Dolk H, Loane MA, Morris JK, Wellesley D, Garne E, de Jong-van den Berg L (2010) Antiepileptic Study Working Group. Intrauterine exposure to carbamazepine and specific congenital malformations: systematic review and case-control study. *BMJ*. <https://doi.org/10.1136/bmj.c6581>
- Jos A, Repetto G, Rios JC, Hazen MJ, Molero ML, del Peso A, Salguero M, Fernández-Freire P, Pérez-Martín JM, Cameán A (2003) Ecotoxicological evaluation of carbamazepine using six different model systems with eighteen endpoints. *Toxicol. In Vitro* 17:525–532.
- Joss A, Keller E, Alder A, Göbel A, McArdell C, Ternes T, Siegrist H (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research (Oxford)*, 39(14), 3139-3152.
- Joss A, Zabczynski S, Gobel A, Hoffmann B, Löffler D, McArdell CS, Ternes TA, Thomsen A, Siegrist H (2006) Biological degradation of pharmaceuticals in municipal

- wastewater treatment: Proposing a classification scheme. ScienceDirect.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.0144>
- Kabbani, H., Al-Hindi, M., Ayoub, G., & Ahmad, M. (2021). The Effects of Salt Concentration on the Rejection of Pharmaceutically Active Compounds by Nanofiltration Membranes. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 9(3), 1-16.
- Kim J-H, Park P-K, Lee C-H, Kwon H-H, Lee S (2008) A novel hybrid system for the removal of endocrine disrupting chemicals: Nanofiltration and homogeneous catalytic oxidation. *Journal of Membrane Science* 312:66-75.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.039>
- Kimura K, Toshima S, Amy G, Watanabe Y (2004) Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (CFAs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science* 245:71-78.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.07.018>.
- Kiso, Y.; Sugiura, Y.; Kitao, T.; Nishimura, K. (2001). Effects of Hydrophobicity and Molecular Size on Rejection of Aromatic Pesticides with Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*. 192. 1-10. [10.1016/S0376-7388\(01\)00411-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00411-2).
- Kools, W. F. C. (1998). *Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems. Mechanisms and morphologies*. Universiteit Twente, Enschede, Holanda, 195 p.
- Kot-Wasik A, Jakimska A, Śliwka-Kaszyńska M (2016) Occurrence and seasonal variations of 25 pharmaceutical residues in wastewater and drinking water treatment plants. *Environ Monit Assess*. 188(12):661. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5637-0>
- Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS (2012) Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 163:287-303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lee J, Lee BC, Ra JS, Cho J, Kim IS, Chang NI, Kim HK, Kim SD (2008) Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere* 71:1582-1592.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.021>
- Li C, Cabassud C, Reboul B, Guigui C (2015) Effects of pharmaceutical micropollutants on the membrane *fouling* of a submerged MBR treating municipal wastewater: Case of continuous pollution by carbamazepine. *Water Research* 69:183-194.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.027>

- Li, Q.; Elimelech, M. (2004). Natural organic matter *fouling* and chemical cleaning of nanofiltration membranes. *Water Science and Technology: Water Supply*. 4. 10.2166/ws.2004.0114.
- Liikanen R, Yli-Kuivila J, Laukkanen R (2002) Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *Journal of Membrane Science* 195:265-276. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00569-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00569-5)
- Lim FY, Ong SL, Hu J (2017) Recent Advances in the Use of Chemical Markers for Tracing Wastewater Contamination in Aquatic Environment: A Review. *Water*. <https://doi.org/10.3390/w9020143>
- Lin Y-L (2013) Effects of Physicochemical Properties of Nanofiltration Membranes on the Rejection of Small Organic DBP Precursors. *Journal of Environmental Engineering*. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000623](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000623)
- Lin Y-L (2017) Effects of organic, biological and colloidal *fouling* on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 542:342-351. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.023>
- Lin Y-L, Chiang P-C, Chang E-E (2007) Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration. *Journal of Hazardous Materials* (2007) 146:20-29. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.050>
- Lin Y-L, Tsai C-C, Zheng N-Y (2018) Improving the organic and biological *fouling* resistance and removal of pharmaceutical and personal care products through nanofiltration by using in situ radical graft polymerization. *Science of The Total Environment* 635:543-550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.131>
- Lopez-Munoz, M.J.; Sotto, A.; Arsuaga, J.M.; Van der Bruggen, B. (2009). "Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes". *Separation and Purification Technology*, 66, 194-201.
- Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, Liang S, Wang XC (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Madaeni SS, Mohamamdi T, Moghadam MK (2001) Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination*, 134, 77-82. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00117-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00117-5)

- Maia, F.P. (2018). *Aporte e avaliação de risco de atenolol, carbamazepina e sulfametoxazol no lago Paranoá*. Monografia, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 124p.
- Mierzwa, J. C. (2018a). Processo de separação por membranas para tratamento de águas e efluentes. São Paulo. (Notas de Aula) Disponível em: <http://www.pha.poli.usp.br/LeArq.aspx?id_arq=23836> Acesso em 17/09/2018.
- Mierzwa, J. C. (2018b). Tecnologia de separação por membranas para tratamento de águas e efluentes. São Paulo. (Notas de Aula) Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4231540/mod_resource/content/1/PHA%203418%20E2%80%9320Aula%202%20Classifica%C3%A7%C3%A3o_2018.pdf> Acesso em 25/09/2018.
- Minella, M., De Bellis, N., Gallo, A., Giagnorio, M., Minero, C., Bertinetti, S., Vione, D. (2018). Coupling of Nanofiltration and Thermal Fenton Reaction for the Abatement of Carbamazepine in Wastewater. *ACS Omega*, 3(8), 9407-9418.
- Miralles-Cuevas S, Arqués A, Maldonado MI, Sánchez-Pérez JA, Rodríguez SM (2013) Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants. *Chemical Engineering Journal* 224:89-95. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.068>
- Mogre A, Sengupta T, Veetil RT, Ravi P, Seshasayee ASN (2014) Genomic Analysis Reveals Distinct Concentration-Dependent Evolutionary Trajectories for Antibiotic Resistance in *Escherichia coli*. *DNA Research*. <https://doi.org/10.1093/dnares/dsu032>
- Mondal S, Wickramasinghe SR (2008) Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 322:162-170. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.039>
- Monsalvo VM, McDonald JA, Khan SJ, Le-Clech P (2014) Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. *Water Research* 49:103-112. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.026>
- Mulder, M. (1991). *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 564 p.
- Nghiem LD, Schäfer AI, Elimelech M (2004) Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms. *Environ Sci Technol*. 38(6):1888-1896. <https://doi.org/10.1021/es034952r>

- Nghiem, L. D.; Schäfer, A. I.; Elimelech, M. (2006). "Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane." *Journal Of Membrane Science*, 286, 52-59.
- Nghiem, L.D., & Hawkes, S.J. (2009). Effects of membrane *fouling* on the nanofiltration of trace organic contaminants. *Desalination*, 236, 273-281.
- Nghiem, L.D.; Coleman, P.J. (2008). "NF/RO filtration of the hydrophobic ionogenic compound triclosan: transport mechanisms and the influence of membrane *fouling*". *Separation and Purification Technology*, 62, 709-716.
- Nghiem, L.D.; Hawkes, S. (2007). "Effects of membrane *fouling* on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (CFAs): mechanisms and role of membrane pore size". *Separation and Purification Technology*, 57, 176-184.
- Nghiem, L.D.; Schafer, A.I.; Elimelech, M. (2005). "Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes". *Environmental Science & Technology*, 39, 7698–7705.
- Owusu-Agyeman, I.; Jeihanipour, A.; Luxbacher, T.; Schafer, A.I. (2017). "Implications of humic acid, inorganic carbon and speciation on fluoride retention mechanisms in nanofiltration and reverse osmosis". *Journal of Membrane Science*, 528, 82-94.
- Papoutsakis S, Miralles-Cuevas S, Oller I, Garcia Sanchez JL, Pulgarin C, Malato S (2015) Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. *Catalysis Today* 252:61-69. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.005>
- Paula, E.C. (2017). *Avaliação técnica e ambiental da reciclagem via oxidação química de membranas de osmose inversa descartadas*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, pós-graduação da Escola de Engenharia, Belo Horizonte, MG, 336 p.
- Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B (2015) A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *ScienceDirect*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
- Quinn B, Gagné F, Blaise C (2008) An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *hydra attenuata*. *Sci. Total Environ.* 389:306–314.
- Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Ventura, F.; Barceló, D. (2008). "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment." *Water Research*, 42, 3601-3610.

- Rodrigues AM (2018) Avaliação em escala piloto do desempenho operacional e rejeição dos perturbadores endócrinos bisfenol-a e cilindropermopsina por membranas de nanofiltração. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 143p.
- Rogers, H.R. (1996). "Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges." *Science of the Total Environment*, 185, 3-26.
- Sachett, F.; Duarte, J.; Zeni, M.; Poletto, M.; Baldasso, C. (2019). Membranas De PvdF: Síntese E Caracterização Com Diferentes Banhos De Coagulação.
- Sadmani AHMA, Andrews RC, Bagley DM (2014) Nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds as a function of compound interactions with DOM fractions and cations in natural water. *Separation and Purification Technology* 122:462-471. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.003>
- Salahi, A.; Abbasi, M.; Mohammadi, T. (2010). "Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling." *Desalination*, 251, 153-160.
- 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.
- Schmidt S, Winter J, Gallert C (2012) Long-Term Effects of Antibiotics on the Elimination of Chemical Oxygen Demand, Nitrification, and Viable Bacteria in Laboratory-Scale Wastewater Treatment Plants. *Arch Environ Contam Toxicol*. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9773-4>
- 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, 234 p.
- Silva, R.G.L. (2012). *Estudo dos mecanismos de formação e de inibição da incrustação por sulfato de cálcio em processos de nanofiltração*. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica Do Rio De Janeiro - PUC-RIO, Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Rio de Janeiro, RJ, 206 p.
- 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, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 202p.

- Simon, A.; Price, W. E.; Nghiem, L. D. (2012). "Effects of chemical cleaning on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (CFAs)." *Separation And Purification Technology*, 88, 208-215.
- Simon, A.; Price, W. E.; Nghiem, L. D. (2013). "Changes in surface properties and separation efficiency of a nanofiltration membrane after repeated *fouling* and chemical cleaning cycles." *Separation and Purification Technology*, 113, 42-50.
- Sodré, F.; Cavalcanti, C. (2018). Method Development for Assessing Carbamazepine, Caffeine, and Atrazine in Water Sources from the Brazilian Federal District Using UPLC-QTOF/MS. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2018. 1-10. 10.1155/2018/4593793.
- Spina F, Cordero C, Sgorbini B, Schilirò T, Gilli G, Bicchi C, Varese GC (2013) Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) in Municipal Wastewaters: Effective Degradation and Detoxification by Fungal Laccases. *Chemical Engineering Transactions*. <http://dx.doi.org/10.3303/CET1332066>
- Tadkaew N, Hai FI, McDonald JA, Khan SJ, Nghiem LD (2011) Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research* 45:2439-2451. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.023>
- Taheran, M.; Brar, S. K.; Verma, M.; Surampalli, R.Y.; Zhang, T.C.; Valeroa. J.R. (2016). "Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (CFAs) from water and wastewaters." *Science Of the Total Environment*, 547, 60-77.
- Ter Laak, T.L.; Durjava, M.; Struijs, J.; Hermens, J.L. (2005). "Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes." *Environmental Science & Technology*, 39, 3736-3742.
- Vanysacker L, Denis C, Declerck P, Piasecka A, Vankelecom IF. Microbial adhesion and biofilm formation on microfiltration membranes: a detailed characterization using model organisms with increasing complexity. *Biomed Res Int*. 2013; 2013:470867. doi: 10.1155/2013/470867.
- Verliefde, A.R.D.; Cornelissen, E.R.; Heijman, S.G.J.; Petrinic, I.; Luxbacher, T.; Amy, G.L.; Van der Bruggen, B.; van Dijk, J.C. (2009). "Influence of membrane *fouling* by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (CFAs) by nanofiltration membranes." *Journal of Membrane Science*, 330, 90-103.
- Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L (2007) Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research* 41:1001-1012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.017>

- Vincent-Vela, M.C.; Alvarez-Blanco, S.; Lora-García, J.; Bergantinos-Rodríguez, E. (2009). "Analysis of membrane pore blocking models adapted to cross-flow ultrafiltration in the ultrafiltration of peg." *Chemical engineering journal*, 149, 232 - 241.
- Vincent-Vela, María-Cinta & Álvarez-Blanco, Silvia & García, Jaime & Bergantiños, Enrique. (2008). Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. *Separation and Purification Technology*. 62. 489-498. 10.1016/j.seppur.2008.02.028.
- Vogel D, Simon A, Alturki AA, Bilitewski B, Price WE, Nghiem LD (2010) Effects of *fouling* and scaling on the retention of trace organic contaminants by a nanofiltration membrane: The role of cake-enhanced concentration polarisation. *Separation and Purification Technology* 73:256-263. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.010>
- Wang Y, Wang X, Li M, Dong J, Sun C, Chen G (2018) Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) from Municipal Waste Water with Integrated Membrane Systems, MBR-RO/NF. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. <https://doi.org/10.3390/ijerph15020269>
- Weinman ST, Husson SM (2016) Influence of chemical coating combined with nanopatterning on alginate *fouling* during nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 513:146-154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.025>
- Wille K, Kiebooms JAL, Claessens M, Rappé K, Bussche JV, Noppe H, Praet NV, Wulf E, Caeter PV, Janssen CR, Brabander HF, Vanhaecke L (2011) Development of analytical strategies using U-HPLC-MS/MS and LC-ToF-MS for the quantification of micropollutants in marine organisms. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400:1459-1472.
- World Health Organization (2011) Pharmaceuticals in Drinking-water. Available from: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals_ls_20110601.pdf. Acesso em: 20/09/2021
- Xu, P.; Drewes, J. E.; Kim, T.U.; Bellona, C.; Amy, G. (2006). "Effect of membrane *fouling* on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications". *Journal of Membrane Science*, 279, 165-175.
- Yacouba, Z.; Lesage, G.; Mendret, J.; Zaviska, F.; Petit, E.; Brosillon, S. (2021) Fate and Toxicity of Carbamazepine and Its Degradation By-Products During Coupling of Ozonation and Nanofiltration for Urban Wastewater Reuse. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 2, 1-10.

- Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., Amy, G. (2010). “A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes.” *Water Research*. 44, 373-384.
- Yuan, S.; LI, X.-F.; JIANG, X.-M.; ZHANG, H.-X.; Zheng, S. (2013). Simultaneous Determination of 13 Psychiatric Pharmaceuticals in Sewage by Automated Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 41. 49–56. 10.1016/S1872-2040(13)60623-4.
- Yüksel S, Kabay N, Yüksel M (2013) Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. *Journal of Hazardous Materials* 263:307-310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.020>
- Zhou Z, Jiang JQ (2014) Simultaneous Detection of Sulfamethoxazole, Diclofenac, Carbamazepine, and Bezafibrate by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection. *J Appl Spectrosc* 81:273–278. <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9921-x>

APÊNDICES

APÊNCIDE A – DADOS DOS PARÂMETROS QUALITATIVOS DOS EXPERIMENTOS

Experimento	Tempo de Operação (h)	pH			Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			ABS ₂₅₄ (1/m)		
		Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado
NF270USDPUF (B)	0h	7,62	7,47	8,04	459,0	543,0	214,0	0,730	0,903	0,063
	6h	7,98	7,91	8,22	457,0	530,0	240,0	0,632	0,820	0,052
	12h	7,85	7,95	8,17	459,0	532,0	237,0	0,603	0,777	0,050
NF270USDPUF (E1)	0h	7,26	7,19	7,74	385,0	433,0	139,0	0,879	0,973	0,031
	6h	7,52	7,44	7,56	386,0	432,0	211,0	0,617	0,750	0,049
	12h	7,45	7,45	7,29	390,0	437,0	214,0	0,590	0,726	0,057
NF270USDPUF (E2)	0h	7,81	7,6	8,56	605,0	694,0	173,4	0,889	1,044	0,029
	6h	-	-	-	596,0	680,0	249,0	0,800	0,976	0,051
	12h	7,73	7,86	8,62	593,0	678,0	259,0	0,821	0,896	0,051
NF270NOVPUF (B)	0h	7,46	7,48	8,32	491,0	578,0	124,0	0,983	1,118	0,027
	6h	-	-	-	488,0	568,0	164,4	0,724	0,868	0,031
	12h	7,98	7,77	8,31	477,0	556,0	160,2	0,670	0,813	0,025
NF270NOVPUF (E1)	0h	7,54	7,64	7,62	365,0	434,0	131,8	0,723	0,873	0,029
	6h	-	-	-	370,0	430,0	156,3	0,610	0,763	0,033
	12h	8,02	7,99	7,87	365,0	428,0	157,0	0,568	0,717	0,038
NF270NOVPUF (E2)	0h	7,1	7,15	7,43	384,0	437,0	142,8	0,809	0,938	0,040
	6h	-	-	-	381,0	440,0	168,2	0,759	0,924	0,045
	12h	7,74	7,78	7,96	383,0	430,0	198,3	0,720	0,853	0,031
NF90NOVPUF (B)	0h	7,49	7,41	9,25	379,0	431,0	11,4	0,762	0,833	0,018
	6h	-	-	-	377,0	438,0	14,7	0,630	0,726	0,009
	12h	7,56	7,77	9,23	379,0	435,0	13,5	0,538	0,623	0,008
NF90NOVPUF (E1)	0h	7,47	7,38	9,06	486,0	571,0	16,2	0,615	0,723	0,015
	6h	-	-	-	482,0	561,0	20,3	0,572	0,668	0,003
	12h	7,37	7,59	6,94	485,0	563,0	19,2	0,554	0,655	0,008
NF90NOVPUF (E2)	0h	7,51	7,45	8,62	529,0	625,0	13,7	0,754	0,850	0,004
	6h	-	-	-	531,0	630,0	18,5	0,669	0,762	0,000
	12h	7,82	7,72	8,92	529,0	628,0	18,7	0,641	0,749	0,000
NF90EF (B)	0h	6,74	6,85	5,66	359,0	430,0	3,9	1,281	1,306	0,006
	6h	-	-	-	361,5	422,0	4,2	1,262	1,292	0,003
	12h	7,08	7,08	6,45	367,0	431,0	5,4	1,244	1,285	0,005
NF90EF (E1)	0h	7,47	7,32	8,11	324,0	374,0	4,4	0,982	1,080	0,008
	6h	7,46	7,31	7,41	331,0	382,0	4,6	0,954	1,053	0,007
	12h	7,29	7,25	6,74	343,0	396,0	4,9	0,942	1,040	0,007
NF90EF (E2)	0h	6,88	6,8	6,34	395,0	467,0	5,9	0,906	0,994	0,016
	6h	-	-	-	400,5	472	8,24	0,890	0,990	0,006
	12h	7,08	6,97	6,76	405,0	481,0	8,1	0,868	0,964	0,003

Experimento	Tempo de Operação (h)	pH			Condutividade (µS/cm)			UVA ₂₅₄ (1/m)			Dureza Total (mg _{CaCO3} /L)		
		Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado
NF270USDPUF (B)	0h	7,62	7,47	8,04	459,0	543,0	214,0	0,730	0,903	0,063	35,0	43,0	7,0
	6h	7,98	7,91	8,22	457,0	530,0	240,0	0,632	0,820	0,052	-	-	-
	12h	7,85	7,95	8,17	459,0	532,0	237,0	0,603	0,777	0,050	35,0	42,0	9,0
NF270USDPUF (E1)	0h	7,26	7,19	7,74	385,0	433,0	139,0	0,879	0,973	0,031	35,0	40,0	5,0
	6h	7,52	7,44	7,56	386,0	432,0	211,0	0,617	0,750	0,049	-	-	-
	12h	7,45	7,45	7,29	390,0	437,0	214,0	0,590	0,726	0,057	36,0	42,0	10,0
NF270USDPUF (E2)	0h	7,81	7,6	8,56	605,0	694,0	173,4	0,889	1,044	0,029	44,0	51,0	3,0
	6h	-	-	-	596,0	680,0	249,0	0,800	0,976	0,051	-	-	-
	12h	7,73	7,86	8,62	593,0	678,0	259,0	0,821	0,896	0,051	44,0	53,0	8,0
NF270NOVPUF (B)	0h	7,46	7,48	8,32	491,0	578,0	124,0	0,983	1,118	0,027	42,0	53,0	2,0
	6h	-	-	-	488,0	568,0	164,4	0,724	0,868	0,031	-	-	-
	12h	7,98	7,77	8,31	477,0	556,0	160,2	0,670	0,813	0,025	43,0	54,0	4,0
NF270NOVPUF (E1)	0h	7,54	7,64	7,62	365,0	434,0	131,8	0,723	0,873	0,029	38,0	47,0	4,0
	6h	-	-	-	370,0	430,0	156,3	0,610	0,763	0,033	-	-	-
	12h	8,02	7,99	7,87	365,0	428,0	157,0	0,568	0,717	0,038	38,0	48,0	7,0
NF270NOVPUF (E2)	0h	7,1	7,15	7,43	384,0	437,0	142,8	0,809	0,938	0,040	42,0	52,0	5,0
	6h	-	-	-	381,0	440,0	168,2	0,759	0,924	0,045	-	-	-
	12h	7,74	7,78	7,96	383,0	430,0	198,3	0,720	0,853	0,031	42,0	50,0	8,0
NF90NOVPUF (B)	0h	7,49	7,41	9,25	379,0	431,0	11,4	0,762	0,833	0,018	37,0	44,0	1,0
	6h	-	-	-	377,0	438,0	14,7	0,630	0,726	0,009	-	-	-
	12h	7,56	7,77	9,23	379,0	435,0	13,5	0,538	0,623	0,008	38,0	42,0	1,0
NF90NOVPUF (E1)	0h	7,47	7,38	9,06	486,0	571,0	16,2	0,615	0,723	0,015	42,0	50,0	1,0
	6h	-	-	-	482,0	561,0	20,3	0,572	0,668	0,003	-	-	-
	12h	7,37	7,59	6,94	485,0	563,0	19,2	0,554	0,655	0,008	42,0	52,0	1,0
NF90NOVPUF (E2)	0h	7,51	7,45	8,62	529,0	625,0	13,7	0,754	0,850	0,004	43,0	52,0	1,0
	6h	-	-	-	531,0	630,0	18,5	0,669	0,762	0,000	-	-	-
	12h	7,82	7,72	8,92	529,0	628,0	18,7	0,641	0,749	0,000	44,0	54,0	1,0
NF90EF (B)	0h	6,74	6,85	5,66	359,0	430,0	3,9	1,281	1,306	0,006	38,0	50,0	0,0
	6h	-	-	-	361,5	422,0	4,2	1,262	1,292	0,003	-	-	-
	12h	7,08	7,08	6,45	367,0	431,0	5,4	1,244	1,285	0,005	38,0	50,0	0,0
NF90EF (E1)	0h	7,47	7,32	8,11	324,0	374,0	4,4	0,982	1,080	0,008	36,0	42,0	0,0
	6h	7,46	7,31	7,41	331,0	382,0	4,6	0,954	1,053	0,007	-	-	-
	12h	7,29	7,25	6,74	343,0	396,0	4,9	0,942	1,040	0,007	35,0	43,0	0,0
NF90EF (E2)	0h	6,88	6,8	6,34	395,0	467,0	5,9	0,906	0,994	0,016	42,0	52,0	0,0
	6h	-	-	-	400,5	472	8,24	0,890	0,990	0,006	-	-	-
	12h	7,08	6,97	6,76	405,0	481,0	8,1	0,868	0,964	0,003	44,0	50,0	0,0

Experimento	Tempo de Operação (h)	Dureza Cálcica (mg _{Ca} /L)			Ca ²⁺ (mg/L)			Dureza Magnésiana (mg _{Mg} /L)			Mg ²⁺ (mg/L)		
		Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado	Alimentação	Concentrado	Permeado
NF270USDPUF (B)	0h	4,8	13,6	1,6	2,4	6,8	0,8	5,6	2,2	0,7	2,8	1,1	0,4
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	5,2	12,8	2,4	2,6	6,4	1,2	5,3	2,4	0,7	2,7	1,2	0,4
NF270USDPUF (E1)	0h	11,6	14,4	1,2	5,8	7,2	0,6	1,5	1,0	0,5	0,8	0,5	0,3
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	12,0	13,6	2,0	6,0	6,8	1,0	1,5	1,9	1,2	0,8	1,0	0,6
NF270USDPUF (E2)	0h	14,4	16,8	1,2	7,2	8,4	0,6	1,9	2,2	0,0	1,0	1,1	0,0
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	14,8	18,8	2,4	7,4	9,4	1,2	1,7	1,4	0,5	0,9	0,7	0,3
NF270NOVPUF (B)	0h	13,6	16,8	0,0	6,8	8,4	0,0	1,9	2,7	0,5	1,0	1,4	0,3
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	13,6	18,4	0,8	6,8	9,2	0,4	2,2	1,9	0,5	1,1	1,0	0,3
NF270NOVPUF (E1)	0h	12,8	16,0	0,8	6,4	8,0	0,4	1,5	1,7	0,5	0,8	0,9	0,3
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	12,8	16,4	2,0	6,4	8,2	1,0	1,5	1,7	0,5	0,8	0,9	0,3
NF270NOVPUF (E2)	0h	13,6	16,8	1,2	6,8	8,4	0,6	1,9	2,4	0,5	1,0	1,2	0,3
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	13,6	18,4	1,6	6,8	9,2	0,8	1,9	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5
NF90NOVPUF (B)	0h	13,6	15,2	0,4	6,8	7,6	0,2	0,7	1,4	0,0	0,4	0,7	0,0
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	14,0	16,4	0,4	7,0	8,2	0,2	0,7	0,2	0,0	0,4	0,1	0,0
NF90NOVPUF (E1)	0h	16,0	17,6	0,4	8,0	8,8	0,2	0,5	1,4	0,0	0,3	0,7	0,0
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	16,0	18,4	0,4	8,0	9,2	0,2	0,5	1,4	0,0	0,3	0,7	0,0
NF90NOVPUF (E2)	0h	15,2	18,4	0,8	7,6	9,2	0,4	1,2	1,4	0,0	0,6	0,7	0,0
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	15,2	18,4	0,4	7,6	9,2	0,2	1,4	1,9	0,0	0,7	1,0	0,0
NF90EF (B)	0h	14,4	16,0	0,0	7,2	8,0	0,0	0,5	2,4	0,0	0,3	1,2	0,0
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	14,4	15,2	0,0	7,2	7,6	0,0	0,5	2,9	0,0	0,3	1,5	0,0
NF90EF (E1)	0h	11,6	14,4	0,0	5,8	7,2	0,0	1,7	1,5	0,0	0,9	0,8	0,0
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	11,2	14,4	0,0	5,6	7,2	0,0	1,7	1,7	0,0	0,9	0,9	0,0
NF90EF (E2)	0h	12,8	16,8	0,0	6,4	8,4	0,0	2,4	2,4	0,0	1,2	1,2	0,0
	6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12h	14,4	16,8	0,0	7,2	8,4	0,0	1,9	1,9	0,0	1,0	1,0	0,0

APÊNCIDE B – DADOS DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS

Tabela B.1 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento B da fase NF270USDPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m ²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	27,6	138,8	59,6	55,2	6,0	5,2	0,3	5,3	4,9	0,926	11,3	10,5	26,4%
0,25	27,7	136,9	59,6	55,0	6,0	5,2	0,3	5,3	4,9	0,924	11,3	10,4	26,5%
0,50	27,9	135,9	59,0	54,2	6,0	5,2	0,3	5,3	4,9	0,918	11,1	10,2	26,2%
0,75	28,1	136,8	59,1	53,9	6,0	5,2	0,3	5,3	4,8	0,913	11,2	10,2	25,8%
1,00	28,4	134,9	59,0	53,4	6,0	5,2	0,3	5,3	4,8	0,905	11,1	10,1	25,7%
1,25	28,8	132,1	59,1	52,9	6,0	5,2	0,3	5,3	4,7	0,894	11,2	10,0	25,6%
1,50	28,9	133,0	59,1	52,7	5,9	5,1	0,3	5,2	4,6	0,892	11,4	10,2	25,3%
1,75	28,5	136,9	58,8	53,0	5,9	5,1	0,3	5,2	4,7	0,902	11,4	10,3	25,2%
2,00	28,8	131,9	58,8	52,6	5,9	5,1	0,3	5,2	4,6	0,894	11,4	10,2	25,5%
2,50	28,3	135,8	59,1	53,6	5,9	5,1	0,3	5,2	4,7	0,908	11,4	10,4	25,7%
3,00	29,5	129,1	58,8	51,6	5,8	5,0	0,3	5,1	4,5	0,877	11,6	10,1	25,0%
3,50	29,2	129,3	58,9	52,1	5,8	5,0	0,3	5,1	4,5	0,884	11,6	10,2	25,4%
4,00	29,6	128,5	58,9	51,5	5,8	5,0	0,3	5,1	4,4	0,874	11,6	10,1	25,0%
5,00	30,4	124,0	59,4	50,7	5,7	5,0	0,3	5,1	4,3	0,854	11,7	10,0	24,8%
6,00	30,3	125,3	59,4	50,9	5,7	5,0	0,3	5,1	4,3	0,857	11,8	10,1	24,7%
7,00	29,9	125,1	58,8	50,9	5,7	4,9	0,3	5,0	4,3	0,866	11,8	10,3	25,1%
8,00	29,3	129,9	58,8	51,9	5,7	4,9	0,3	5,0	4,4	0,882	11,8	10,4	25,2%
9,00	28,9	128,9	59,2	52,8	5,6	4,9	0,3	4,9	4,4	0,892	12,0	10,7	25,9%
10,00	28,4	129,8	59,3	53,6	5,6	4,9	0,3	4,9	4,5	0,905	12,0	10,9	26,4%
11,00	28,1	131,5	59,5	54,3	5,6	4,9	0,3	5,0	4,5	0,913	11,9	10,9	26,7%
12,00	28,4	129,8	59,3	53,6	5,6	4,9	0,3	4,9	4,5	0,905	12,0	10,9	26,4%

Tabela B.2 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E1 da fase NF270USDPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	26,1	168,6	49,6	48,0	6,0	5,2	0,3	5,3	5,2	0,968	9,3	9,0	21,4%
0,25	26,3	162,8	49,1	47,2	5,9	5,1	0,3	5,2	5,0	0,962	9,4	9,0	21,6%
0,50	26,5	162,2	49,6	47,5	5,9	5,0	0,3	5,1	4,9	0,957	9,7	9,2	21,7%
0,75	26,7	159,8	50,0	47,6	5,8	5,0	0,3	5,1	4,9	0,951	9,8	9,3	21,8%
1,00	26,9	159,9	50,6	47,9	5,8	5,0	0,3	5,1	4,8	0,945	9,9	9,4	21,8%
1,25	27,1	157,5	50,7	47,7	5,8	5,0	0,3	5,1	4,8	0,940	10,0	9,4	21,8%
1,50	27,1	157,7	50,9	47,9	5,8	5,0	0,3	5,0	4,7	0,940	10,1	9,5	21,9%
1,75	27,2	153,7	50,9	47,7	5,7	4,9	0,3	5,0	4,7	0,937	10,2	9,5	22,2%
2,00	27,5	153,3	51,5	47,8	5,7	4,9	0,3	5,0	4,6	0,929	10,3	9,6	22,1%
2,50	28,1	151,8	51,7	47,2	5,7	4,9	0,3	5,0	4,6	0,913	10,3	9,4	21,7%
3,00	28,4	148,9	52,0	47,1	5,7	4,8	0,3	4,9	4,5	0,905	10,6	9,6	21,7%
3,50	28,5	148,3	52,1	47,0	5,7	4,8	0,3	4,9	4,4	0,902	10,6	9,5	21,7%
4,00	28,6	147,9	52,6	47,4	5,6	4,8	0,3	4,9	4,4	0,900	10,7	9,6	21,8%
5,00	28,8	146,9	53,2	47,5	5,6	4,8	0,3	4,9	4,4	0,894	10,9	9,7	21,9%
6,00	28,9	145,9	53,6	47,8	5,5	4,8	0,3	4,9	4,3	0,892	11,0	9,8	22,0%
7,00	28,5	150,7	53,8	48,5	5,5	4,8	0,3	4,9	4,4	0,902	11,0	10,0	22,0%
8,00	28,3	146,5	54,3	49,3	5,5	4,7	0,3	4,8	4,4	0,908	11,3	10,2	22,8%
9,00	28,1	148,7	54,6	49,9	5,5	4,7	0,3	4,8	4,4	0,913	11,3	10,3	22,9%
10,00	27,4	150,2	54,5	50,8	5,5	4,7	0,3	4,8	4,5	0,932	11,3	10,5	23,5%
11,00	27,1	150,9	54,7	51,4	5,5	4,7	0,3	4,8	4,5	0,940	11,4	10,7	23,9%
12,00	26,8	154,0	54,5	51,7	5,5	4,7	0,3	4,8	4,6	0,948	11,3	10,7	23,8%

Tabela B.3 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E2 da fase NF270USDPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	23,2	192,0	41,4	44,0	6,0	5,2	0,3	5,3	5,6	1,064	7,8	8,3	19,8%
0,25	23,0	190,8	41,6	44,6	5,8	5,0	0,3	5,1	5,5	1,071	8,2	8,8	20,3%
0,50	22,9	191,4	42,1	45,2	5,8	5,0	0,3	5,1	5,5	1,075	8,3	8,9	20,5%
0,75	22,9	190,1	42,7	45,9	5,8	4,9	0,3	5,0	5,4	1,075	8,5	9,2	20,9%
1,00	23,0	190,5	42,7	45,7	5,8	4,9	0,3	5,0	5,4	1,071	8,5	9,1	20,7%
1,25	23,1	187,4	43,2	46,1	5,8	4,9	0,3	5,0	5,3	1,067	8,6	9,2	21,1%
1,50	23,3	187,4	43,7	46,3	5,8	4,9	0,3	5,0	5,3	1,060	8,7	9,3	21,0%
1,75	23,4	184,4	43,7	46,1	5,8	4,9	0,3	5,0	5,3	1,056	8,7	9,2	21,1%
2,00	23,5	185,2	43,9	46,2	5,8	4,9	0,3	5,0	5,3	1,053	8,8	9,2	21,0%
2,50	23,5	183,7	44,0	46,3	5,8	4,9	0,3	5,0	5,3	1,053	8,8	9,3	21,2%
3,00	23,8	182,9	44,1	46,0	5,7	4,9	0,3	5,0	5,2	1,042	8,9	9,2	20,9%
3,50	24,2	180,0	44,4	45,6	5,7	4,9	0,3	5,0	5,1	1,028	8,9	9,2	20,8%
4,00	24,3	177,1	44,6	45,6	5,7	4,9	0,3	5,0	5,1	1,024	8,9	9,2	21,0%
5,00	25,1	178,1	44,9	44,8	5,7	4,8	0,3	4,9	4,9	0,997	9,1	9,1	20,0%
6,00	25,8	168,3	45,4	44,3	5,7	4,8	0,3	4,9	4,8	0,977	9,2	9,0	20,3%
7,00	25,9	171,1	45,8	44,6	5,7	4,8	0,3	4,9	4,8	0,974	9,3	9,1	20,1%
8,00	25,6	173,1	45,9	45,1	5,6	4,8	0,3	4,9	4,8	0,982	9,4	9,2	20,3%
9,00	25,5	172,5	46,2	45,5	5,6	4,8	0,3	4,9	4,8	0,985	9,4	9,3	20,6%
10,00	25,4	171,0	46,5	46,0	5,6	4,8	0,3	4,9	4,8	0,988	9,5	9,4	20,9%
11,00	24,7	176,1	46,6	47,1	5,6	4,8	0,3	4,9	4,9	1,010	9,5	9,6	21,3%
12,00	24,6	177,6	46,7	47,4	5,6	4,8	0,3	4,9	5,0	1,014	9,5	9,7	21,4%

Tabela B.4 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento B da fase NF270NOVPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m ²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	22,5	188,9	47,0	51,2	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,090	8,6	9,4	23,2%
0,25	22,4	187,9	46,5	50,8	5,9	5,3	0,3	5,3	5,8	1,093	8,8	9,6	23,3%
0,50	22,5	187,3	46,6	50,8	5,9	5,2	0,3	5,2	5,7	1,090	8,9	9,7	23,2%
0,75	22,6	184,9	46,5	50,5	5,9	5,2	0,3	5,2	5,7	1,086	8,9	9,7	23,3%
1,00	22,8	184,3	46,5	50,2	5,9	5,2	0,3	5,2	5,6	1,078	8,9	9,6	23,1%
1,25	22,9	182,8	46,4	49,9	5,9	5,2	0,3	5,2	5,6	1,075	8,9	9,6	23,0%
1,50	23,1	182,4	46,5	49,6	5,9	5,2	0,3	5,2	5,5	1,067	9,0	9,6	22,8%
1,75	23,2	180,7	46,7	49,7	5,9	5,2	0,3	5,2	5,5	1,064	9,0	9,6	22,9%
2,00	23,3	181,4	46,6	49,4	5,9	5,2	0,3	5,2	5,5	1,060	9,0	9,5	22,7%
2,50	23,8	175,8	46,9	48,8	5,9	5,2	0,4	5,2	5,4	1,042	9,1	9,4	22,7%
3,00	24,1	174,1	47,1	48,6	5,9	5,2	0,4	5,2	5,3	1,031	9,1	9,4	22,5%
3,50	24,4	172,6	47,1	48,1	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,021	9,3	9,4	22,3%
4,00	24,9	171,0	47,6	47,7	5,8	5,1	0,3	5,1	5,1	1,003	9,3	9,3	21,9%
5,00	25,5	166,4	47,8	47,1	5,8	5,1	0,3	5,1	5,0	0,985	9,4	9,3	21,7%
6,00	26,1	162,4	48,3	46,8	5,7	5,0	0,3	5,0	4,9	0,968	9,6	9,3	21,7%
7,00	26,4	160,5	48,7	46,7	5,7	5,0	0,3	5,0	4,8	0,959	9,7	9,3	21,6%
8,00	26,5	160,3	49,0	46,8	5,7	5,0	0,3	5,0	4,8	0,957	9,8	9,3	21,6%
9,00	26,1	160,6	49,3	47,7	5,7	5,0	0,3	5,0	4,9	0,968	9,8	9,5	22,2%
10,00	25,5	161,5	49,5	48,8	5,7	5,0	0,3	5,0	4,9	0,985	9,9	9,8	22,9%
11,00	25,1	166,7	49,7	49,5	5,7	5,0	0,3	5,0	5,0	0,997	10,0	9,9	22,8%
12,00	24,9	167,2	49,8	50,0	5,7	5,0	0,3	5,0	5,0	1,003	10,0	10,0	23,1%

Tabela B.5 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E1 da fase NF270NOVPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	23,8	170,8	53,8	56,0	6,0	5,2	0,4	5,2	5,4	1,042	10,3	10,7	25,7%
0,25	23,9	169,8	53,6	55,6	5,9	5,2	0,4	5,2	5,4	1,038	10,4	10,8	25,6%
0,50	24,0	168,3	53,7	55,6	5,9	5,2	0,4	5,2	5,3	1,035	10,4	10,8	25,7%
0,75	24,2	165,9	53,6	55,1	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,028	10,6	10,9	25,6%
1,00	24,3	165,0	53,8	55,1	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,024	10,6	10,9	25,7%
1,25	24,3	165,5	53,8	55,1	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,024	10,6	10,9	25,6%
1,50	24,4	164,4	53,9	55,0	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,021	10,6	10,8	25,6%
1,75	24,3	165,4	53,9	55,2	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,024	10,6	10,9	25,6%
2,00	24,4	165,3	53,9	55,0	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,021	10,6	10,8	25,5%
2,50	24,1	166,1	54,0	55,7	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,031	10,7	11,0	25,9%
3,00	23,2	172,2	53,7	57,1	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,064	10,7	11,4	26,5%
3,50	23,4	169,8	54,1	57,2	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,056	10,8	11,4	26,6%
4,00	23,1	171,8	54,1	57,8	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,067	10,8	11,5	26,8%
5,00	22,8	172,2	54,1	58,3	5,8	5,0	0,4	5,0	5,4	1,078	10,8	11,6	27,3%
6,00	23,0	172,2	54,1	57,9	5,8	5,0	0,4	5,0	5,4	1,071	10,8	11,6	27,0%
7,00	23,0	172,6	54,1	58,0	5,8	5,0	0,4	5,0	5,4	1,071	10,8	11,6	26,9%
8,00	23,1	171,1	54,1	57,7	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,067	10,8	11,5	26,9%
9,00	23,0	171,9	54,6	58,4	5,8	5,0	0,4	5,0	5,4	1,071	10,9	11,7	27,2%
10,00	23,1	170,8	54,4	58,0	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,067	10,9	11,6	27,1%
11,00	22,8	173,5	54,2	58,4	5,8	5,0	0,4	5,0	5,4	1,078	10,8	11,7	27,2%
12,00	23,3	169,8	54,6	57,9	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,060	10,9	11,6	26,9%

Tabela B.6 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E2 da fase NF270NOVPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m ²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	21,9	192,5	47,8	53,1	6,0	5,4	0,3	5,4	6,0	1,112	8,9	9,9	24,1%
0,25	21,9	187,2	46,8	52,1	6,0	5,3	0,3	5,3	5,9	1,112	8,8	9,8	24,2%
0,50	22,1	187,8	46,9	51,8	5,9	5,3	0,3	5,3	5,8	1,105	8,9	9,9	23,9%
0,75	22,1	187,6	47,2	52,2	5,9	5,2	0,4	5,2	5,7	1,105	9,1	10,1	24,0%
1,00	22,2	186,8	47,2	51,9	5,9	5,2	0,4	5,2	5,7	1,101	9,1	10,0	23,9%
1,25	22,3	187,7	47,1	51,7	5,9	5,2	0,4	5,2	5,7	1,097	9,1	10,0	23,7%
1,50	22,4	185,7	47,3	51,8	5,9	5,2	0,4	5,2	5,6	1,093	9,2	10,0	23,8%
1,75	22,5	184,4	47,4	51,7	5,9	5,2	0,4	5,2	5,6	1,090	9,2	10,0	23,8%
2,00	22,6	185,0	47,4	51,4	5,9	5,2	0,4	5,2	5,6	1,086	9,2	10,0	23,6%
2,50	22,9	181,2	47,5	51,1	5,9	5,2	0,4	5,1	5,5	1,075	9,3	9,9	23,6%
3,00	23,4	179,4	47,9	50,6	5,9	5,2	0,4	5,1	5,4	1,056	9,3	9,8	23,2%
3,50	23,8	175,6	48,0	50,0	5,8	5,2	0,4	5,1	5,3	1,042	9,4	9,8	23,1%
4,00	23,1	179,4	48,2	51,4	5,8	5,2	0,4	5,1	5,5	1,067	9,4	10,0	23,8%
5,00	23,9	174,5	48,6	50,5	5,8	5,1	0,4	5,1	5,3	1,038	9,6	9,9	23,3%
6,00	24,5	170,8	48,7	49,5	5,8	5,1	0,4	5,1	5,1	1,017	9,6	9,8	22,8%
7,00	24,8	169,0	49,0	49,4	5,8	5,1	0,4	5,1	5,1	1,007	9,7	9,8	22,8%
8,00	24,1	172,0	49,4	50,9	5,8	5,1	0,4	5,1	5,2	1,031	9,8	10,1	23,5%
9,00	23,8	173,2	49,4	51,4	5,7	5,0	0,4	5,0	5,2	1,042	9,9	10,3	23,9%
10,00	23,5	175,1	49,6	52,2	5,7	5,0	0,4	5,0	5,2	1,053	10,0	10,5	24,2%
11,00	23,3	177,2	49,4	52,4	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,060	9,9	10,5	24,2%
12,00	23,2	177,0	49,6	52,8	5,8	5,0	0,4	5,0	5,3	1,064	9,9	10,5	24,4%

Tabela B.7 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento B da fase NF90NOVPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m ²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	21,7	194,7	28,6	32,0	6,0	5,5	0,2	5,5	6,2	1,120	5,2	5,8	15,8%
0,25	21,5	197,0	28,6	32,3	5,9	5,4	0,2	5,4	6,1	1,128	5,3	6,0	15,9%
0,50	21,5	194,7	28,7	32,3	5,9	5,4	0,3	5,4	6,1	1,128	5,3	6,0	16,1%
0,75	21,8	193,0	28,8	32,2	5,9	5,4	0,3	5,4	6,0	1,116	5,4	6,0	16,0%
1,00	21,9	193,6	29,0	32,3	5,9	5,4	0,3	5,4	6,0	1,112	5,4	6,0	15,9%
1,25	22,2	189,6	29,1	32,0	5,9	5,4	0,3	5,4	5,9	1,101	5,4	6,0	15,9%
1,50	22,3	189,1	29,1	31,9	5,9	5,4	0,3	5,4	5,9	1,097	5,4	6,0	15,8%
1,75	22,5	187,5	29,1	31,7	5,9	5,4	0,3	5,3	5,8	1,090	5,5	5,9	15,8%
2,00	22,8	187,8	29,1	31,4	5,9	5,4	0,3	5,3	5,7	1,078	5,5	5,9	15,5%
2,50	23,0	184,3	29,3	31,4	5,9	5,3	0,3	5,3	5,7	1,071	5,6	5,9	15,6%
3,00	23,3	182,8	29,5	31,2	5,8	5,3	0,3	5,3	5,6	1,060	5,6	5,9	15,5%
3,50	23,5	180,4	29,6	31,1	5,8	5,3	0,3	5,2	5,5	1,053	5,6	5,9	15,5%
4,00	23,9	177,7	29,9	31,0	5,8	5,3	0,3	5,3	5,5	1,038	5,7	5,9	15,4%
5,00	24,6	174,5	30,3	30,7	5,8	5,2	0,3	5,2	5,2	1,014	5,9	5,9	15,2%
6,00	25,1	170,9	30,6	30,5	5,8	5,2	0,3	5,2	5,1	0,997	5,9	5,9	15,1%
7,00	25,6	166,6	30,9	30,3	5,7	5,2	0,3	5,2	5,1	0,982	6,0	5,9	15,1%
8,00	25,3	167,2	31,2	30,9	5,7	5,2	0,3	5,2	5,1	0,991	6,1	6,0	15,5%
9,00	25,1	170,7	31,5	31,4	5,7	5,2	0,3	5,1	5,1	0,997	6,1	6,1	15,5%
10,00	24,8	170,5	31,5	31,8	5,6	5,2	0,3	5,1	5,2	1,007	6,2	6,2	15,8%
11,00	24,6	171,9	31,8	32,2	5,6	5,2	0,3	5,1	5,2	1,014	6,2	6,3	16,0%
12,00	24,5	173,2	31,6	32,1	5,6	5,1	0,3	5,1	5,2	1,017	6,2	6,3	15,9%

Tabela B.8 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E1 da fase NF90NOVPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	22,9	179,6	35,0	37,6	6,0	5,4	0,3	5,4	5,8	1,075	6,5	7,0	18,6%
0,25	23,1	177,0	34,6	36,9	6,0	5,4	0,3	5,4	5,7	1,067	6,4	6,9	18,4%
0,50	23,2	177,2	34,4	36,6	5,9	5,4	0,3	5,3	5,7	1,064	6,5	6,9	18,2%
0,75	23,3	176,2	34,5	36,6	5,9	5,4	0,3	5,3	5,7	1,060	6,5	6,8	18,2%
1,00	23,5	176,2	34,6	36,4	5,9	5,4	0,3	5,3	5,6	1,053	6,5	6,8	18,0%
1,25	23,8	173,3	34,5	36,0	5,9	5,3	0,3	5,3	5,5	1,042	6,6	6,8	17,9%
1,50	23,6	173,6	34,5	36,2	5,9	5,3	0,3	5,3	5,5	1,049	6,6	6,9	18,1%
1,75	23,4	174,5	34,6	36,6	5,9	5,3	0,3	5,3	5,6	1,056	6,6	6,9	18,3%
2,00	23,1	175,4	34,6	36,9	5,9	5,3	0,3	5,3	5,6	1,067	6,5	7,0	18,5%
2,50	23,0	176,9	34,6	37,1	5,9	5,3	0,3	5,3	5,6	1,071	6,6	7,0	18,6%
3,00	23,0	176,6	34,6	37,0	5,9	5,3	0,3	5,3	5,6	1,071	6,6	7,0	18,5%
3,50	23,1	176,4	34,6	37,0	5,8	5,3	0,3	5,3	5,6	1,067	6,6	7,0	18,5%
4,00	23,5	175,0	34,7	36,5	5,8	5,2	0,3	5,2	5,5	1,053	6,7	7,0	18,2%
5,00	24,0	169,9	34,8	36,0	5,8	5,2	0,3	5,2	5,4	1,035	6,7	6,9	18,1%
6,00	24,0	171,0	35,0	36,2	5,8	5,2	0,3	5,2	5,4	1,035	6,7	7,0	18,1%
7,00	23,9	170,3	35,1	36,4	5,8	5,2	0,3	5,2	5,4	1,038	6,8	7,0	18,3%
8,00	23,8	169,4	35,2	36,7	5,7	5,2	0,3	5,2	5,4	1,042	6,8	7,1	18,5%
9,00	23,7	171,2	35,2	36,8	5,7	5,2	0,3	5,2	5,4	1,045	6,8	7,1	18,5%
10,00	23,4	172,5	35,2	37,2	5,7	5,2	0,3	5,2	5,4	1,056	6,8	7,2	18,8%
11,00	23,3	172,9	35,1	37,2	5,7	5,2	0,3	5,2	5,5	1,060	6,8	7,2	18,8%
12,00	23,3	173,4	35,0	37,1	5,8	5,2	0,3	5,2	5,5	1,060	6,8	7,2	18,7%

Tabela B.9 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E2 da fase NF90NOVPUF.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	22,1	182,2	35,1	38,7	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,105	6,5	7,2	19,4%
0,25	22,1	181,9	35,0	38,7	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,105	6,5	7,2	19,4%
0,50	22,1	182,0	34,8	38,4	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,105	6,5	7,2	19,2%
0,75	22,0	184,2	34,9	38,7	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,109	6,5	7,2	19,2%
1,00	22,0	183,3	34,8	38,5	6,0	5,4	0,3	5,3	5,9	1,109	6,5	7,2	19,3%
1,25	22,0	182,5	34,6	38,4	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,109	6,5	7,2	19,3%
1,50	22,2	183,9	34,7	38,2	5,9	5,4	0,3	5,3	5,9	1,101	6,5	7,2	18,9%
1,75	22,3	182,5	34,8	38,2	5,9	5,4	0,3	5,3	5,8	1,097	6,5	7,2	19,0%
2,00	22,4	181,2	34,6	37,9	5,9	5,4	0,3	5,3	5,8	1,093	6,5	7,1	18,9%
2,50	22,7	178,6	34,8	37,6	5,9	5,3	0,3	5,3	5,7	1,082	6,6	7,1	18,8%
3,00	23,0	176,6	34,8	37,3	5,9	5,3	0,3	5,3	5,7	1,071	6,6	7,1	18,7%
3,50	23,3	172,6	34,8	36,9	5,9	5,3	0,3	5,3	5,6	1,060	6,6	7,0	18,7%
4,00	23,7	170,8	34,6	36,2	5,9	5,3	0,3	5,3	5,5	1,045	6,6	6,9	18,3%
5,00	24,2	167,8	34,5	35,5	5,8	5,2	0,3	5,2	5,3	1,028	6,6	6,8	17,9%
6,00	24,5	165,3	34,6	35,2	5,7	5,2	0,3	5,2	5,2	1,017	6,7	6,8	17,9%
7,00	25,0	160,3	34,6	34,6	5,7	5,2	0,3	5,2	5,2	1,000	6,7	6,7	17,7%
8,00	25,3	157,8	34,7	34,3	5,7	5,1	0,3	5,1	5,0	0,991	6,8	6,7	17,7%
9,00	25,5	156,7	34,7	34,2	5,7	5,1	0,3	5,1	5,0	0,985	6,8	6,7	17,6%
10,00	25,8	155,2	34,7	33,9	5,7	5,1	0,3	5,1	5,0	0,977	6,8	6,7	17,5%
11,00	25,6	155,5	34,6	34,0	5,7	5,1	0,3	5,1	5,0	0,982	6,8	6,7	17,6%
12,00	25,4	156,2	34,3	33,9	5,7	5,1	0,3	5,1	5,0	0,988	6,7	6,7	17,6%

Tabela B.10 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento B da fase NF90NOVEFE.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	21,2	171,2	30,7	35,0	6,0	5,4	0,3	5,4	6,1	1,140	5,7	6,5	19,3%
0,25	21,3	176,9	30,3	34,4	6,0	5,4	0,3	5,4	6,1	1,136	5,6	6,4	18,5%
0,50	21,5	171,6	30,2	34,1	6,0	5,4	0,3	5,4	6,1	1,128	5,6	6,4	18,7%
0,75	21,9	169,3	30,1	33,5	6,0	5,4	0,3	5,4	6,0	1,112	5,6	6,3	18,4%
1,00	22,3	172,2	30,0	33,0	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,097	5,6	6,1	17,6%
1,25	22,4	164,7	30,0	32,8	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,093	5,6	6,1	18,1%
1,50	22,5	165,4	29,9	32,6	6,0	5,4	0,3	5,4	5,9	1,090	5,6	6,1	17,9%
1,75	22,7	164,5	30,0	32,5	6,0	5,4	0,3	5,4	5,8	1,082	5,6	6,0	17,8%
2,00	22,8	166,6	29,7	32,0	6,0	5,4	0,3	5,4	5,8	1,078	5,5	5,9	17,4%
2,50	23,0	164,2	29,6	31,7	6,0	5,4	0,3	5,4	5,8	1,071	5,5	5,9	17,3%
3,00	23,1	159,1	29,9	31,9	6,0	5,4	0,3	5,4	5,8	1,067	5,5	5,9	17,8%
3,50	23,2	160,4	29,7	31,6	6,0	5,4	0,3	5,4	5,7	1,064	5,5	5,9	17,5%
4,00	23,8	157,1	29,5	30,8	6,0	5,4	0,3	5,4	5,6	1,042	5,5	5,7	17,1%
5,00	23,9	154,4	29,6	30,7	6,0	5,4	0,3	5,4	5,6	1,038	5,5	5,7	17,2%
6,00	24,0	153,9	29,5	30,5	6,0	5,4	0,3	5,4	5,6	1,035	5,5	5,7	17,1%
7,00	24,1	154,7	29,6	30,5	6,0	5,4	0,3	5,4	5,6	1,031	5,5	5,7	17,0%
8,00	24,1	157,8	29,4	30,3	5,9	5,3	0,3	5,3	5,5	1,031	5,5	5,7	16,6%
9,00	24,4	154,1	29,3	29,9	5,9	5,3	0,3	5,3	5,4	1,021	5,5	5,6	16,6%
12,00	24,5	151,8	29,2	29,7	5,9	5,3	0,3	5,3	5,4	1,017	5,5	5,6	16,7%

Tabela B.11 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E1 da fase NF90NOVEFE.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	19,8	200,2	31,7	37,9	6,0	5,2	0,4	5,2	6,3	1,197	6,1	7,3	19,1%
0,25	19,9	202,4	31,7	37,8	6,0	5,2	0,4	5,2	6,2	1,193	6,1	7,2	18,8%
0,50	20,5	194,2	31,2	36,4	6,0	5,2	0,4	5,2	6,1	1,168	6,0	7,0	18,5%
0,75	20,6	201,0	30,5	35,5	6,0	5,2	0,4	5,2	6,1	1,164	5,8	6,8	17,5%
1,00	20,6	190,5	30,6	35,6	6,0	5,2	0,4	5,2	6,1	1,164	5,9	6,8	18,3%
1,25	20,5	191,6	30,2	35,3	6,0	5,2	0,3	5,2	6,1	1,168	5,8	6,7	18,2%
1,50	20,4	191,2	30,3	35,5	5,9	5,1	0,4	5,1	6,0	1,172	5,9	6,9	18,4%
1,75	20,5	187,6	30,2	35,3	5,9	5,2	0,3	5,2	6,1	1,168	5,8	6,8	18,5%
2,00	20,6	197,0	30,6	35,6	5,9	5,2	0,4	5,2	6,0	1,164	5,9	6,8	17,8%
2,50	20,8	189,2	30,3	35,1	5,9	5,1	0,4	5,1	5,9	1,156	5,9	6,8	18,1%
3,00	20,9	184,8	30,4	35,0	5,9	5,1	0,4	5,1	5,9	1,152	5,9	6,8	18,3%
3,50	20,9	191,5	30,3	34,9	5,9	5,1	0,4	5,1	5,9	1,152	5,9	6,8	17,8%
4,00	21,0	186,1	30,3	34,7	5,9	5,1	0,4	5,1	5,9	1,148	5,9	6,8	18,1%
5,00	21,2	185,2	30,2	34,4	5,8	5,1	0,3	5,1	5,8	1,140	5,9	6,7	17,9%
6,00	21,4	184,6	30,1	34,0	5,8	5,0	0,3	5,1	5,7	1,132	5,9	6,7	17,6%
7,00	21,7	178,7	30,2	33,8	5,8	5,0	0,3	5,0	5,6	1,120	6,0	6,7	17,8%
8,00	21,9	178,7	30,1	33,5	5,8	5,0	0,3	5,0	5,6	1,112	6,0	6,7	17,6%
9,00	22,1	179,5	29,9	33,1	5,7	5,0	0,3	5,0	5,5	1,105	6,0	6,6	17,2%
10,00	22,2	179,1	30,0	33,0	5,7	5,0	0,3	5,0	5,5	1,101	6,0	6,6	17,1%
11,00	22,6	177,1	29,9	32,5	5,6	4,9	0,3	4,9	5,3	1,086	6,1	6,6	16,8%
12,00	22,9	172,8	29,8	32,0	5,6	4,9	0,3	4,9	5,3	1,075	6,0	6,5	16,8%

Tabela B.12 – Dados dos parâmetros operacionais do experimento E2 da fase NF90NOVEFE.

Tempo	T (°C)	Jc (25°C)	Jp (L/h.m²)	Jp (25°C)	PA (bar)	PC (bar)	PP (bar)	PTM (bar)	PTM (25°C)	FCT	JEsp	JEsp (25°C)	R%
0,00	19,1	198,0	29,1	35,8	6,0	5,3	0,4	5,3	6,5	1,227	5,5	6,8	18,8%
0,25	19,2	190,5	29,1	35,6	6,0	5,3	0,4	5,3	6,5	1,223	5,5	6,7	19,3%
0,50	19,3	188,9	28,8	35,0	6,0	5,3	0,4	5,3	6,4	1,219	5,4	6,6	19,1%
0,75	19,5	187,0	28,5	34,4	6,0	5,2	0,4	5,2	6,3	1,210	5,5	6,6	18,8%
1,00	19,6	187,4	28,5	34,3	6,0	5,2	0,4	5,2	6,3	1,206	5,5	6,6	18,7%
1,25	19,8	185,6	28,2	33,7	5,9	5,2	0,4	5,2	6,2	1,197	5,4	6,5	18,4%
1,50	19,8	187,5	28,2	33,7	5,9	5,2	0,4	5,2	6,2	1,197	5,4	6,5	18,2%
1,75	20,1	180,4	28,0	33,2	5,9	5,1	0,3	5,1	6,1	1,185	5,5	6,5	18,4%
2,00	20,1	183,3	27,9	33,0	5,9	5,1	0,4	5,1	6,1	1,185	5,4	6,4	18,1%
2,50	20,2	185,7	28,0	33,0	5,8	5,1	0,3	5,1	6,0	1,180	5,5	6,5	17,8%
3,00	20,4	179,3	28,0	32,8	5,8	5,1	0,3	5,1	6,0	1,172	5,5	6,4	18,1%
3,50	20,5	180,1	28,0	32,7	5,8	5,1	0,3	5,1	6,0	1,168	5,5	6,4	17,9%
4,00	20,7	174,4	28,1	32,7	5,8	5,1	0,3	5,1	5,9	1,160	5,5	6,4	18,3%
5,00	21,1	174,2	28,0	32,0	5,8	5,0	0,3	5,1	5,8	1,144	5,5	6,3	17,8%
6,00	21,3	175,3	28,0	31,8	5,8	5,0	0,3	5,1	5,8	1,136	5,5	6,3	17,4%
7,00	21,7	167,7	28,2	31,6	5,8	5,0	0,3	5,1	5,7	1,120	5,6	6,2	17,8%
8,00	21,9	168,7	28,0	31,1	5,8	5,0	0,3	5,1	5,7	1,112	5,5	6,1	17,3%
9,00	22,3	169,9	28,0	30,7	5,7	5,0	0,3	5,1	5,6	1,097	5,5	6,1	16,8%
10,00	22,4	167,1	28,1	30,7	5,7	5,0	0,3	5,1	5,5	1,093	5,6	6,1	17,0%
11,00	23,0	161,9	28,0	30,0	5,7	4,9	0,3	5,0	5,3	1,071	5,6	6,0	16,8%
12,00	23,2	160,4	28,1	29,9	5,7	4,9	0,3	5,0	5,3	1,064	5,6	6,0	16,7%

APÊNCIDE C – DADOS PARA OBTENÇÃO DAS PERMEABILIDADES EM ÁGUA ULTRAPURA (PAU)

Tabela C.1 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento B da fase NF270USDPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m ³ /h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m ²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m ²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,000	0,160	2,340	44,480	0,081	80,935	31,129	26,2	0,965	30,042
4,000	3,200	0,185	3,415	31,120	0,116	115,681	44,493	26,5	0,957	42,562
5,000	4,200	0,225	4,375	23,830	0,151	151,070	58,104	26,9	0,945	54,933
6,000	5,300	0,265	5,385	19,550	0,184	184,143	70,824	27,3	0,934	66,178
7,000	6,400	0,320	6,380	16,510	0,218	218,050	83,865	27,7	0,924	77,453
8,000	7,400	0,370	7,330	14,550	0,247	247,423	95,163	27,9	0,918	87,375
9,000	8,400	0,435	8,265	12,910	0,279	278,854	107,251	28,3	0,908	97,334

Figura C.1 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento B da fase NF270USDPUF.

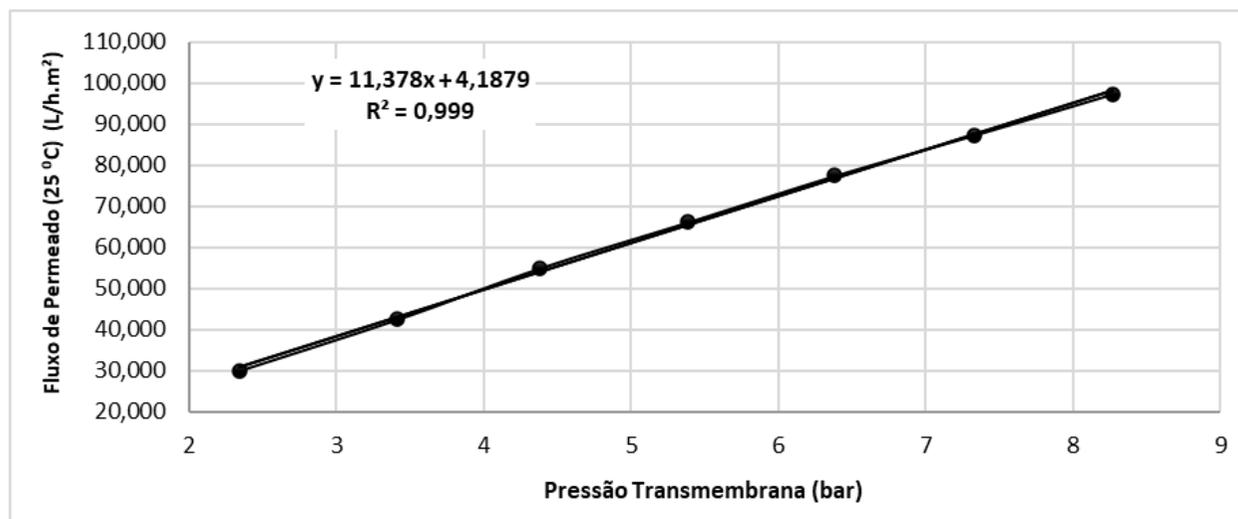


Tabela C.2 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E1 da fase NF270USDPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,200	0,150	2,450	95,600	0,075	75,314	28,967	25,6	0,982	28,456
4,000	3,200	0,175	3,425	65,930	0,109	109,207	42,003	25,9	0,974	40,897
5,000	4,300	0,215	4,435	51,380	0,140	140,132	53,897	26,4	0,959	51,710
6,000	5,400	0,260	5,440	41,520	0,173	173,410	66,696	26,7	0,951	63,428
7,000	6,400	0,305	6,395	35,090	0,205	205,187	78,918	27,0	0,943	74,392
8,000	7,400	0,355	7,345	30,550	0,236	235,679	90,646	27,4	0,932	84,452
9,000	8,600	0,415	8,385	26,970	0,267	266,963	102,678	27,6	0,926	95,104

Figura C.2 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E1 da fase NF270USDPUF.

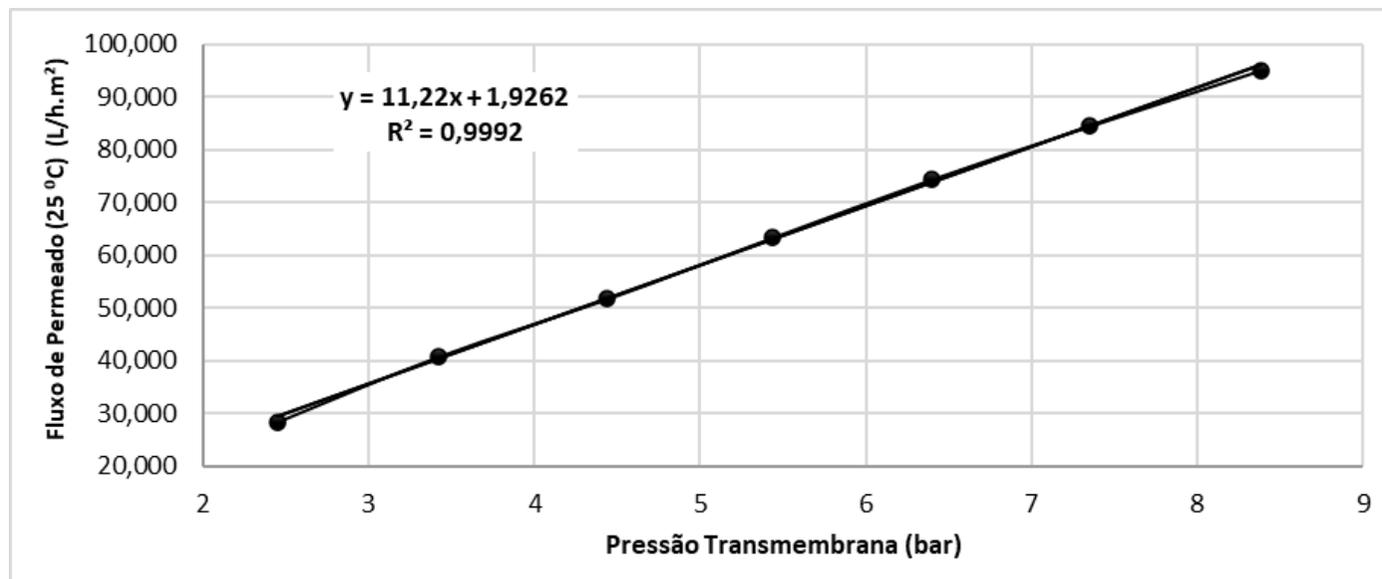


Tabela C.3 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E2 da fase NF270USDPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,200	0,190	2,410	136,860	0,053	52,609	20,234	23,5	1,053	21,298
4,000	3,100	0,210	3,340	94,870	0,076	75,893	29,190	23,9	1,038	30,307
5,000	4,200	0,235	4,365	70,810	0,102	101,681	39,108	24,2	1,028	40,189
6,000	5,200	0,260	5,340	56,930	0,126	126,471	48,643	24,5	1,017	49,478
7,000	6,300	0,290	6,360	47,530	0,151	151,483	58,263	24,8	1,007	58,661
8,000	7,300	0,325	7,325	41,000	0,176	175,610	67,542	25,2	0,994	67,142
9,000	8,300	0,360	8,290	35,680	0,202	201,794	77,613	25,5	0,985	76,470

Figura C.3 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E2 da fase NF270USDPUF.

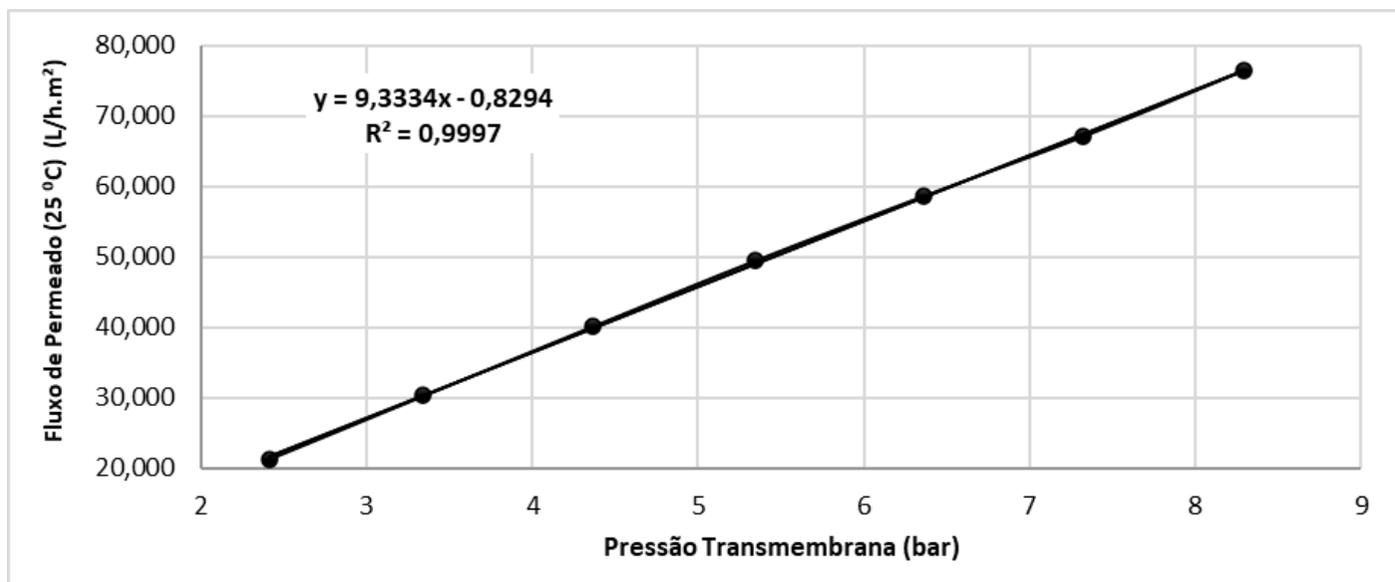


Tabela C.4 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento B da fase NF270NOVPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,200	0,235	2,365	98,390	0,073	73,178	28,145	23,6	1,049	29,525
4,000	3,200	0,265	3,335	67,030	0,107	107,415	41,313	23,9	1,038	42,894
5,000	4,300	0,295	4,355	49,800	0,145	144,578	55,607	24,3	1,024	56,950
6,000	5,300	0,345	5,305	40,300	0,179	178,660	68,715	24,7	1,010	69,421
7,000	6,400	0,385	6,315	33,100	0,218	217,523	83,663	25,0	1,000	83,663
8,000	7,400	0,430	7,270	28,300	0,254	254,417	97,853	25,3	0,991	96,985
9,000	8,600	0,470	8,330	24,150	0,298	298,137	114,668	25,6	0,982	112,645

Figura C.4 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento B da fase NF270NOVPUF.

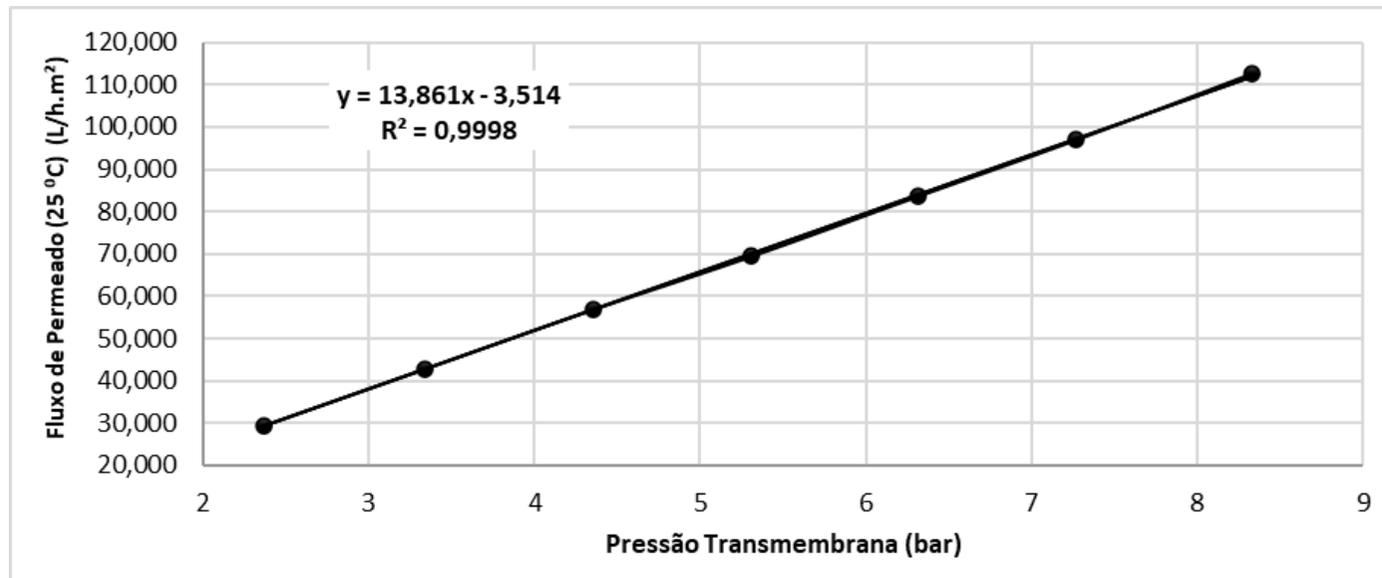


Tabela C.5 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E1 da fase NF270NOVPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,400	0,105	2,595	93,620	0,077	76,907	29,579	22,4	1,093	32,339
4,000	3,500	0,215	3,535	61,110	0,118	117,820	45,316	22,7	1,082	49,032
5,000	4,600	0,245	4,555	45,100	0,160	159,645	61,402	23,1	1,067	65,528
6,000	5,700	0,305	5,545	36,960	0,195	194,805	74,925	23,3	1,060	79,411
7,000	6,800	0,340	6,560	31,160	0,231	231,065	88,871	23,6	1,049	93,226
8,000	7,800	0,405	7,495	26,460	0,272	272,109	104,657	24,0	1,035	108,290
9,000	8,900	0,475	8,475	23,480	0,307	306,644	117,940	24,3	1,024	120,788

Figura C.5 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E1 da fase NF270NOVPUF.

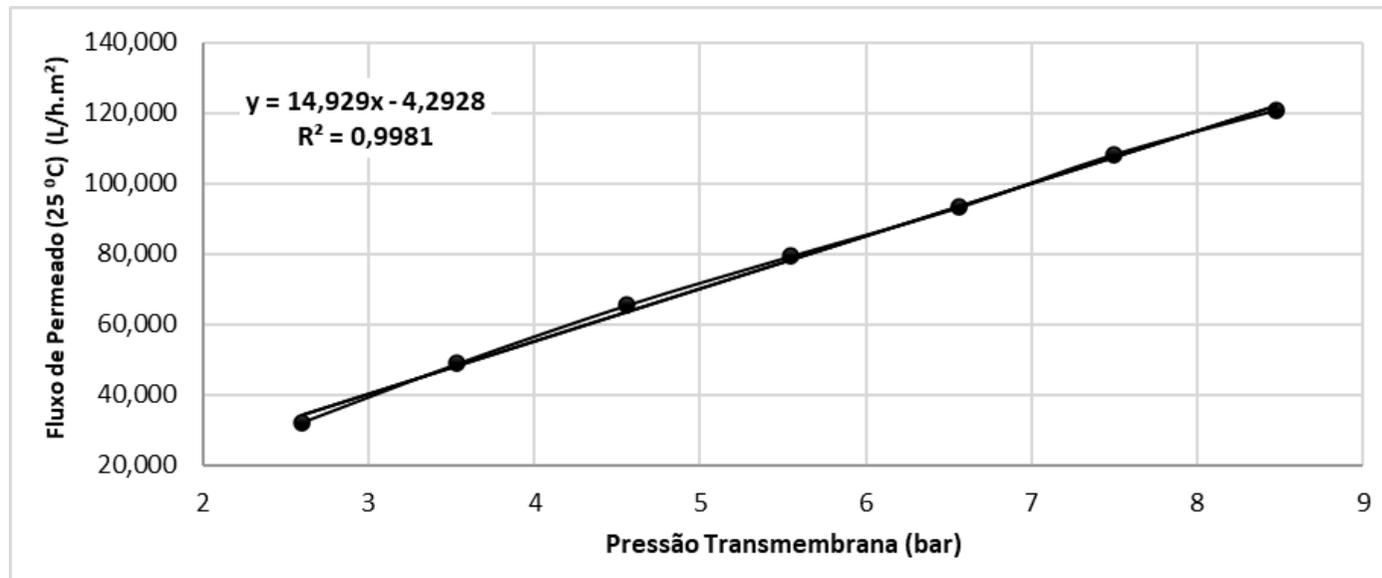


Tabela C.6 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E2 da fase NF270NOVPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,400	0,155	2,545	86,270	0,083	83,459	32,100	21,8	1,116	35,832
4,000	3,400	0,195	3,505	60,950	0,118	118,130	45,434	22,2	1,101	50,019
5,000	4,500	0,240	4,510	47,200	0,153	152,542	58,670	22,6	1,086	63,702
6,000	5,600	0,290	5,510	38,780	0,186	185,663	71,409	23,1	1,067	76,207
7,000	6,600	0,340	6,460	33,050	0,218	217,852	83,789	23,4	1,056	88,501
8,000	7,600	0,400	7,400	29,160	0,247	246,914	94,967	23,6	1,049	99,620
9,000	8,900	0,460	8,490	25,750	0,280	279,612	107,543	23,8	1,042	112,041

Figura C.6 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E2 da fase NF270NOVPUF

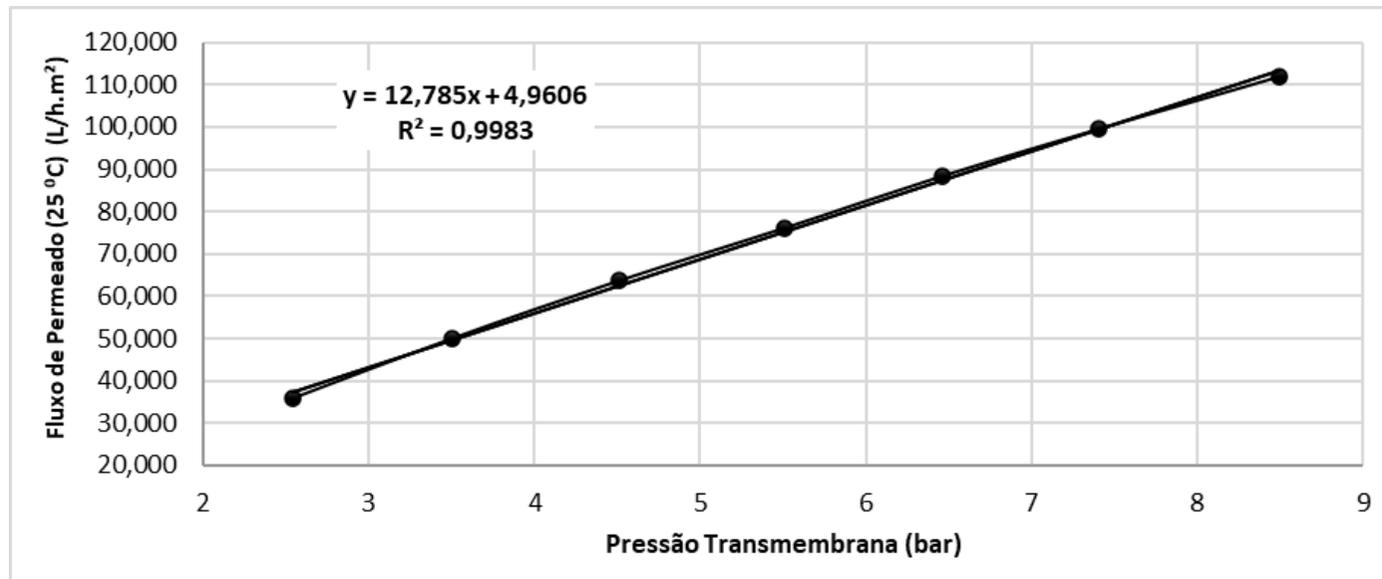


Tabela C.7 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento B da fase NF90NOVPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,200	0,215	2,385	162,580	0,044	44,286	17,033	22,7	1,082	18,430
4,000	3,400	0,220	3,480	106,420	0,068	67,656	26,022	23,0	1,071	27,866
5,000	4,400	0,235	4,465	80,050	0,090	89,944	34,594	23,2	1,064	36,791
6,000	5,500	0,255	5,495	63,830	0,113	112,800	43,384	23,5	1,053	45,667
7,000	6,500	0,275	6,475	53,070	0,136	135,670	52,181	23,9	1,038	54,177
8,000	7,500	0,295	7,455	45,720	0,157	157,480	60,569	24,1	1,031	62,458
9,000	8,400	0,320	8,380	39,820	0,181	180,814	69,544	24,4	1,021	70,980

Figura C.7 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento B da fase NF90NOVPUF.

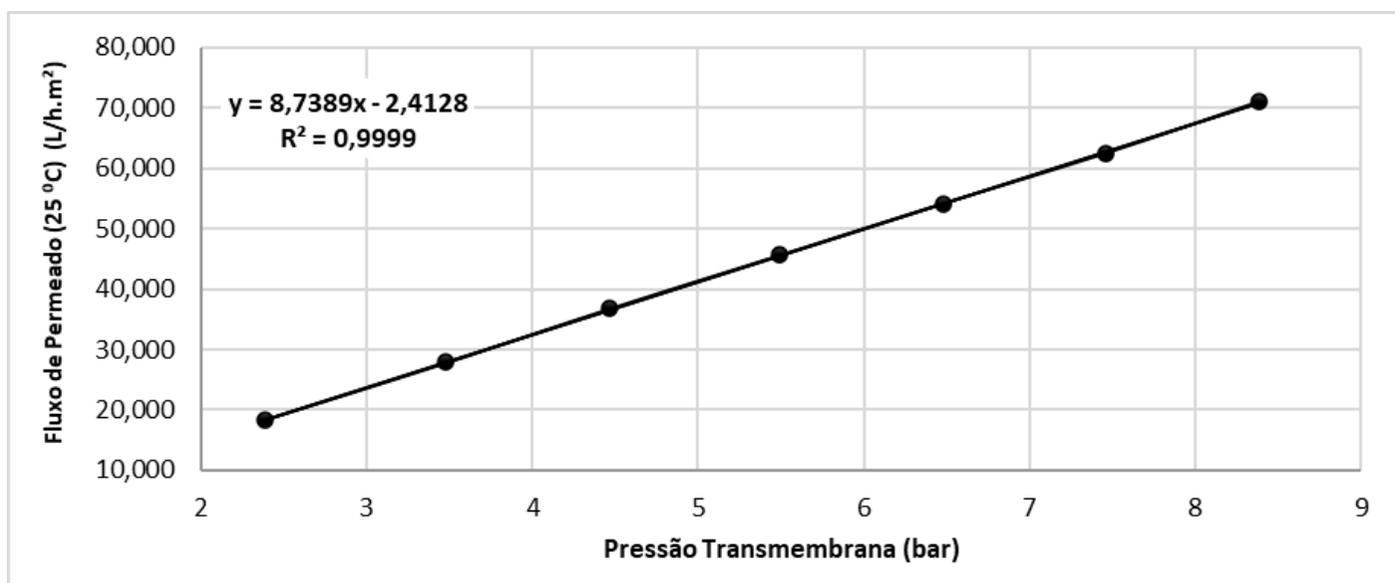


Tabela C.8 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E1 da fase NF90NOVPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,600	0,100	2,700	138,970	0,052	51,810	19,927	21,7	1,120	22,321
4,000	3,700	0,120	3,730	93,010	0,077	77,411	29,773	22,0	1,109	33,006
5,000	4,800	0,140	4,760	71,170	0,101	101,166	38,910	22,4	1,093	42,540
6,000	5,800	0,160	5,740	57,910	0,124	124,331	47,820	22,7	1,082	51,742
7,000	6,800	0,180	6,720	49,040	0,147	146,819	56,469	23,1	1,067	60,263
8,000	7,800	0,205	7,695	43,160	0,167	166,821	64,162	23,3	1,060	68,003
9,000	8,800	0,240	8,660	38,150	0,189	188,729	72,588	23,5	1,053	76,407

Figura C.8 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E1 da fase NF90NOVPUF.

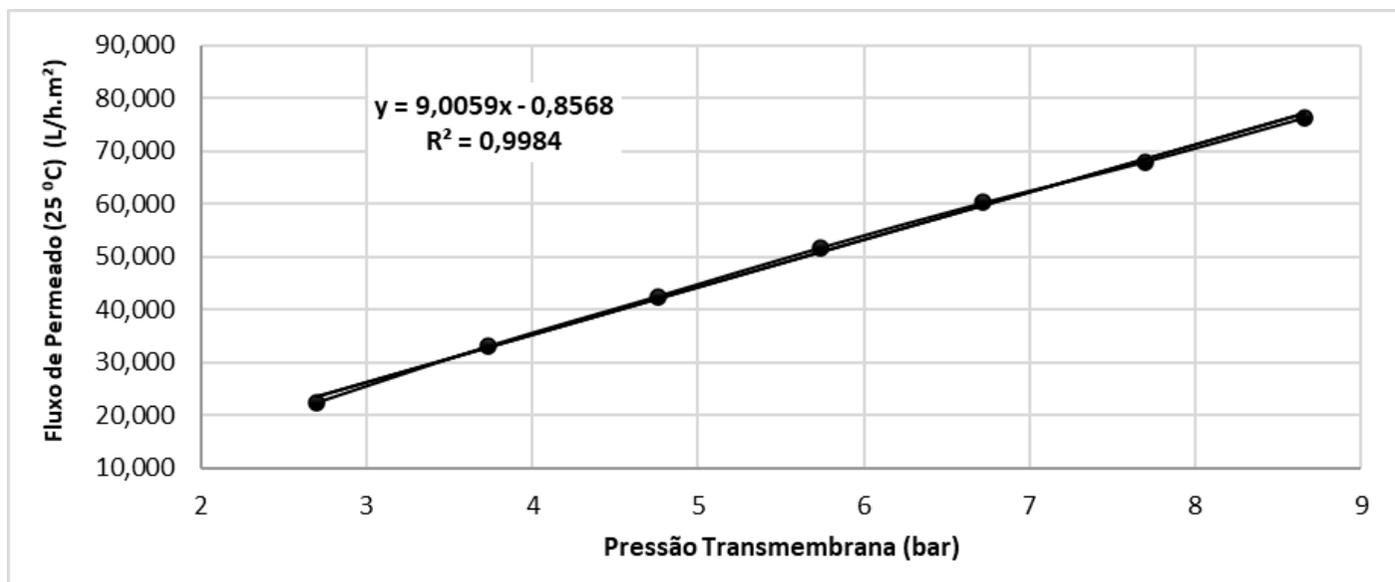


Tabela C.9 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E2 da fase NF90NOVPUF.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,200	0,220	2,380	157,840	0,046	45,616	17,545	22,7	1,082	18,983
4,000	3,300	0,235	3,415	101,710	0,071	70,789	27,227	23,0	1,071	29,156
5,000	4,400	0,250	4,450	75,510	0,095	95,352	36,674	23,2	1,064	39,003
6,000	5,500	0,265	5,485	59,810	0,120	120,381	46,300	23,6	1,049	48,569
7,000	6,500	0,285	6,465	49,780	0,145	144,636	55,629	23,8	1,042	57,956
8,000	7,600	0,310	7,490	42,160	0,171	170,778	65,684	24,1	1,031	67,732
9,000	8,500	0,335	8,415	36,670	0,196	196,346	75,518	24,4	1,021	77,078

Figura C.9 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E2 da fase NF90NOVPUF.

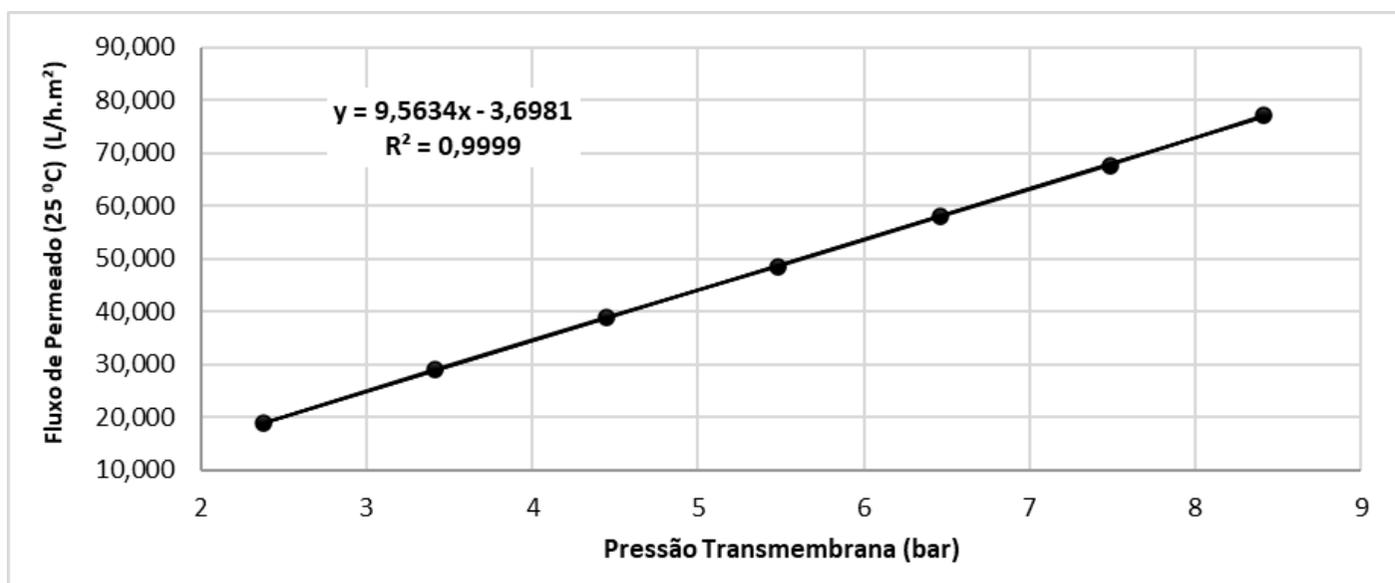


Tabela C.10 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento B da fase NF90NOVEFE.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,200	0,1955	2,405	79,850	0,045	45,085	17,340	26,3	0,962	16,686
4,000	3,300	0,200	3,450	51,730	0,070	69,592	26,766	26,6	0,954	25,529
5,000	4,400	0,220	4,480	38,400	0,094	93,750	36,058	26,9	0,945	34,090
6,000	5,600	0,240	5,560	30,610	0,118	117,609	45,234	27,1	0,940	42,515
7,000	6,600	0,265	6,535	25,560	0,141	140,845	54,171	27,3	0,934	50,618
8,000	7,700	0,285	7,565	21,940	0,164	164,084	63,109	27,5	0,929	58,625
9,000	8,400	0,315	8,385	19,250	0,187	187,013	71,928	27,9	0,918	66,042

Figura C.10 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento B da fase NF90NOVEFE.

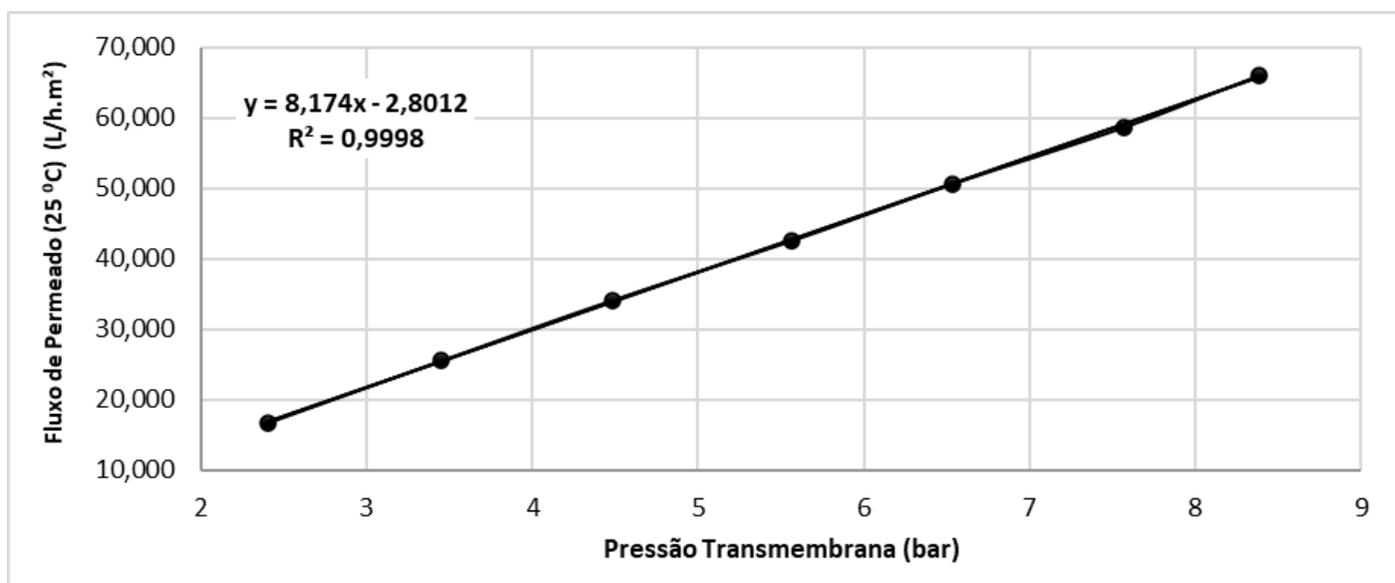


Tabela C.11 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E1 da fase NF90NOVEFE.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,100	0,210	2,340	78,880	0,046	45,639	17,553	24,5	1,017	17,855
4,000	3,200	0,220	3,380	50,440	0,071	71,372	27,451	24,8	1,007	27,638
5,000	4,400	0,240	4,460	37,180	0,097	96,826	37,241	25,1	0,997	37,130
6,000	5,400	0,260	5,440	30,070	0,120	119,721	46,046	25,5	0,985	45,368
7,000	6,500	0,280	6,470	25,340	0,142	142,068	54,641	25,9	0,974	53,203
8,000	7,600	0,310	7,490	21,410	0,168	168,146	64,671	26,3	0,962	62,230
9,000	8,400	0,335	8,365	18,940	0,190	190,074	73,105	26,6	0,954	69,727

Figura C.11 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E1 da fase NF90NOVEFE.

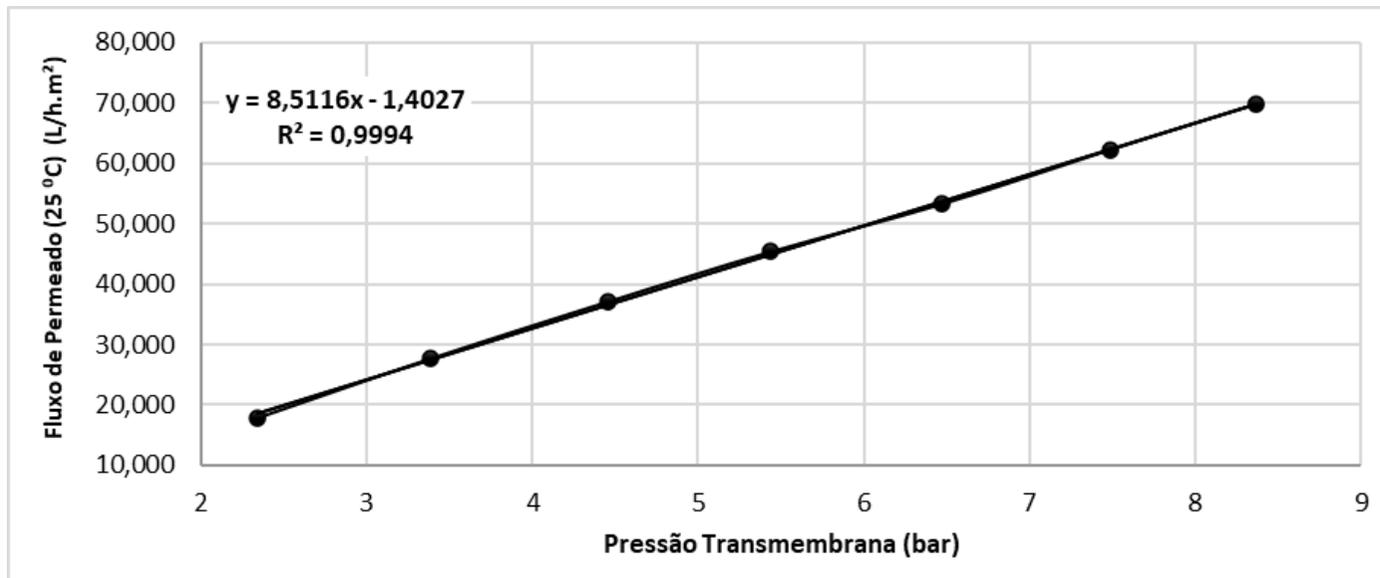
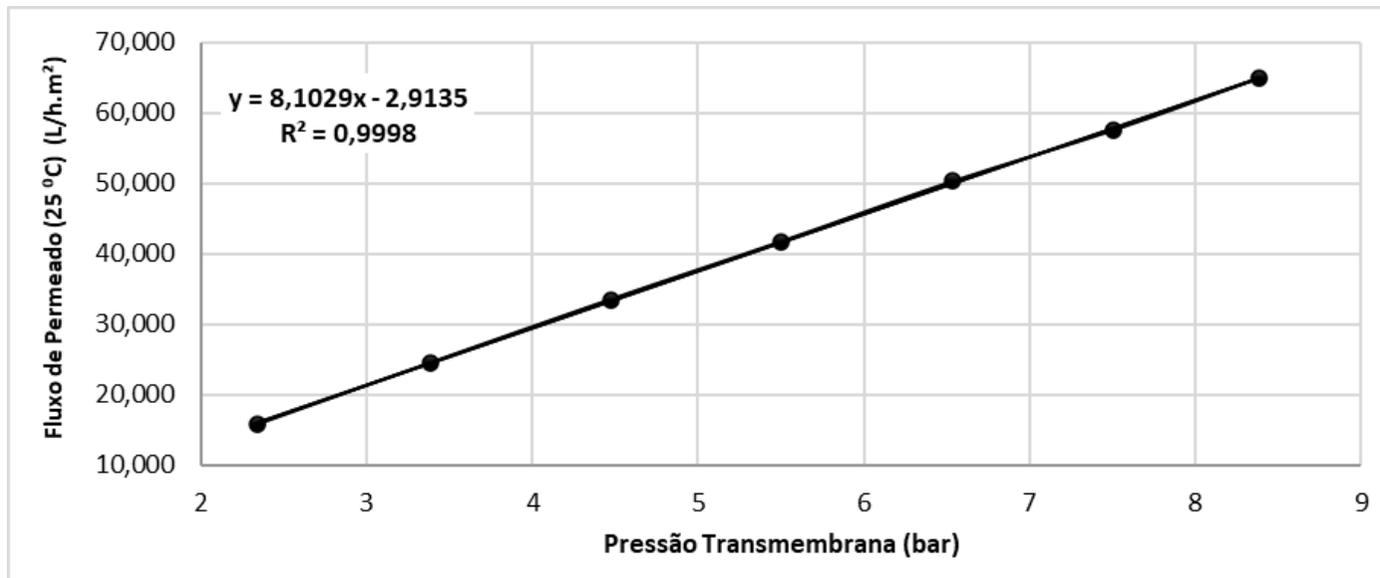


Tabela C.12 – Permeabilidade em água ultrapura antes do experimento E2 da fase NF90NOVEFE.

Pressões (bar)			PTM (bar)	Duração (seg)	Vazão (m³/h)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25 °C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado								
3,000	2,100	0,205	2,345	90,290	0,040	39,872	15,335	24,1	1,031	15,813
4,000	3,200	0,215	3,385	57,350	0,063	62,772	24,143	24,5	1,017	24,558
5,000	4,400	0,230	4,470	41,430	0,087	86,894	33,421	24,9	1,003	33,534
6,000	5,500	0,250	5,500	32,960	0,109	109,223	42,009	25,2	0,994	41,760
7,000	6,600	0,270	6,530	27,130	0,133	132,694	51,036	25,5	0,985	50,285
8,000	7,600	0,295	7,505	23,420	0,154	153,715	59,121	25,9	0,974	57,565
9,000	8,400	0,320	8,380	20,580	0,175	174,927	67,280	26,2	0,965	64,931

Figura C.12 – Pressão Transmembrana x Fluxo de Permeado (corrigido à 25°C) do experimento E2 da fase NF90NOVEFE.



APÊNCIDE D – CURVAS DE ADIÇÃO DE PADRÃO

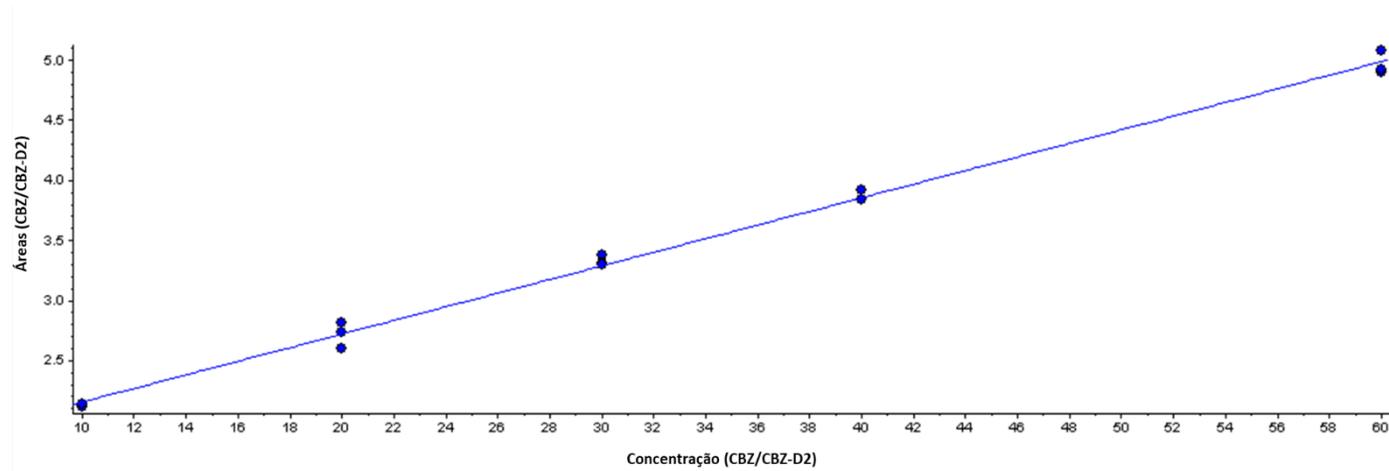


Figura D.1 – Curva de adição de padrão de CBZ do experimento E1 e E2 da fase NF270USDPUF.

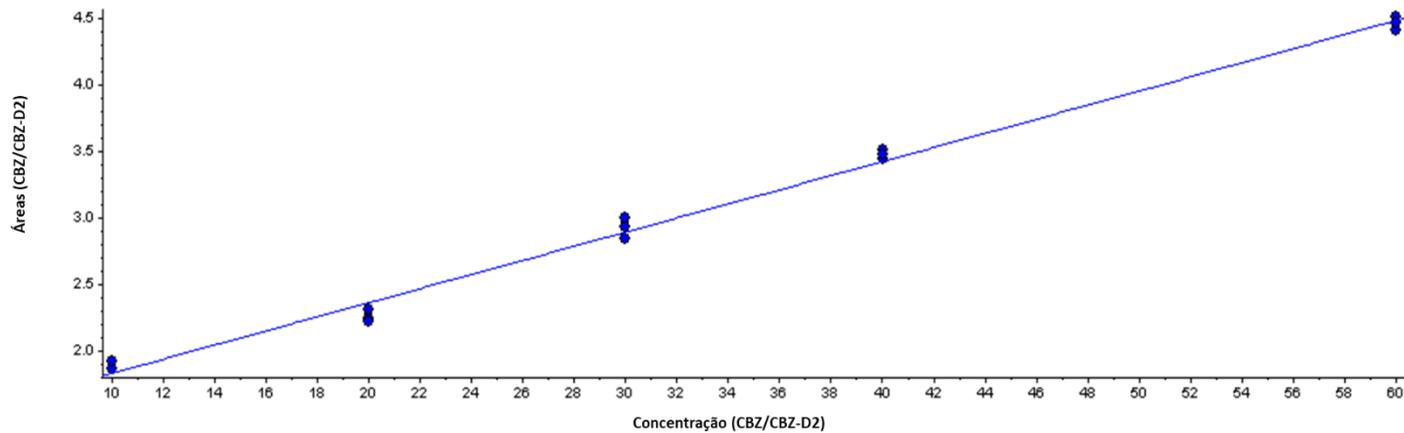


Figura D.1 – Curva de adição de padrão de CBZ do experimento E1 e E2 da fase NF270NOVPUF.

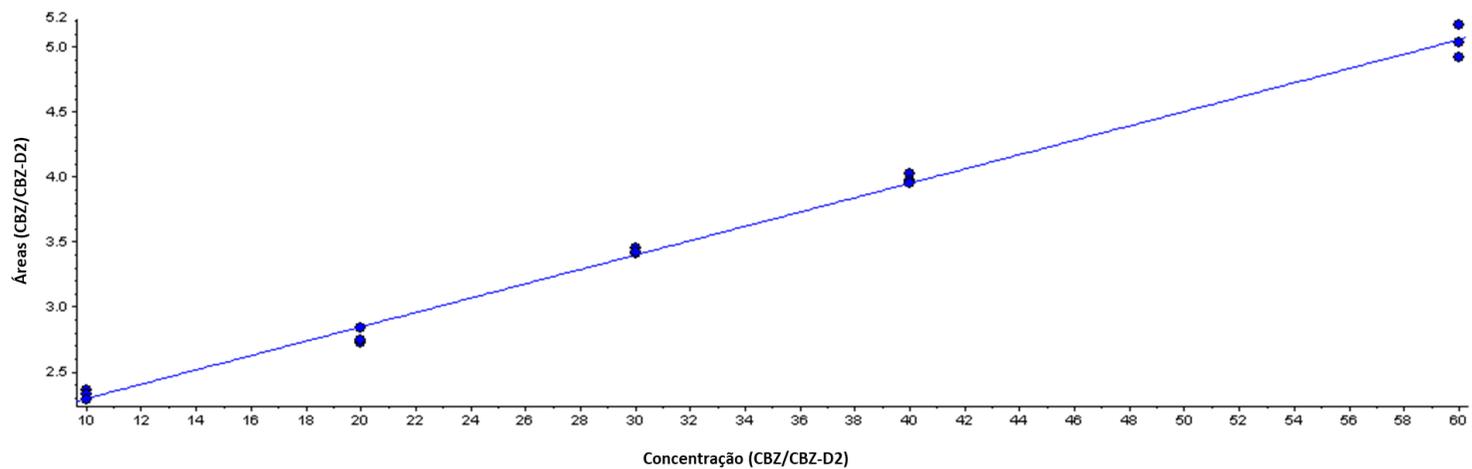


Figura D.1 – Curva de adição de padrão de CBZ do experimento E1 e E2 da fase NF90NOVPUF.

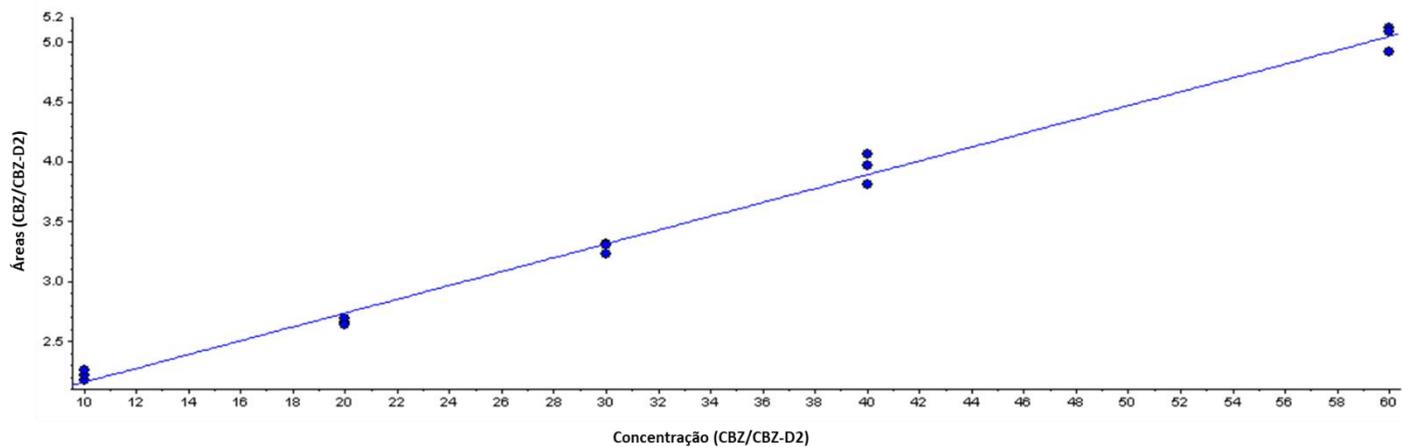


Figura D.1 – Curva de adição de padrão de CBZ do experimento E1 e E2 da fase NF90NOVEFE.

APÊNCIDE E – PROCEDIMENTO DE LIMPEZA QUÍMICA DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO NF90 E NF270

1. Esvaziamento do sistema para retirar excesso de matriz de alimentação;
2. Preenchimento do reservatório auxiliar com água deionizada;
3. Alimentação do sistema com água deionizada e operando sob baixa pressão e sem recirculação com o intuito de deslocar para fora o concentrado que possa ter ficado retido na membrana;
4. Após expulsão do concentrado, o reservatório auxiliar com água deionizada era esvaziado e a solução de limpeza alcalina (NaOH) a 0,1% era inserida nesse reservatório;
5. O sistema era posto em operação sob baixa pressão e, inicialmente, uma parte da solução de limpeza alcalina que alimentava o sistema era descartada (sem recirculação) com o intuito de expulsar a água deionizada que possa ter ficado retida no sistema e evitar diluição da limpeza química empregada;
6. Após o descarte inicial da solução de limpeza alcalina, o sistema era posto de molho com a solução de limpeza empregada por um período de 45 min;
7. Finalizado o período de molho, o sistema era acionado em modo de recirculação total, ou seja, tanto da corrente de permeado, quanto da corrente de concentrado, sob baixa pressão e por um período de 45 min;
8. Após esse tempo, o sistema era desligado e o reservatório auxiliar contendo a solução de limpeza com *fouling* era esvaziado;
9. Com a limpeza química alcalina realizada, o reservatório auxiliar era preenchido com água deionizada para realização do enxágue da membrana, o pH da água deionizada era medido;
10. De maneira semelhante à fase 3, uma parte da água deionizada foi inicialmente descartada para retirar completamente do sistema a solução de limpeza e o *fouling* dissolvido;
11. Após o descarte inicial de água deionizada, o sistema era enxaguado sem recirculação total e sob baixa pressão até que o pH da corrente de concentrado se aproximasse do pH da água deionizada medido anteriormente;
12. Satisfazendo a condição da fase anterior, o reservatório auxiliar com água deionizada era esvaziado e a solução de limpeza ácida (HCl) a 0,2% era inserida nesse reservatório.

13. A limpeza química com a solução ácida (HCl) a 0,2% repetiu-se de maneira semelhante às fases 5 a 11.