

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

**AVALIAÇÃO EM ESCALA PILOTO DO DESEMPENHO
OPERACIONAL E REJEIÇÃO DOS PERTURBADORES
ENDÓCRINOS BISFENOL-A E CILINDROSPERMOPSINA
POR MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO**

ANDRIANE DE MELO RODRIGUES

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

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

BRASÍLIA/DF: JULHO - 2018

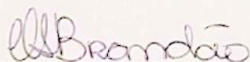
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

AVALIAÇÃO EM ESCALA PILOTO DO DESEMPENHO
OPERACIONAL E REJEIÇÃO DOS PERTURBADORES
ENDÓCRINOS BISFENOL-A E
CILINDROSPERMOPSINAPOR MEMBRANAS DE
NANOFILTRAÇÃO

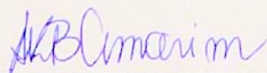
ANDRIANE DE MELO RODRIGUES

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.

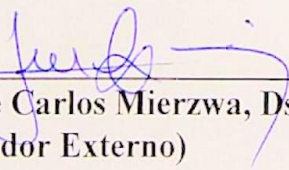
APROVADA POR:



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



Prof^a Ariuska Karla Barbosa Amorim, Dsc (ENC-UnB)
(Examinadora Interna)



Prof. José Carlos Mierzwa, Dsc (Poli/Usp)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, JULHO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

RODRIGUES, ANDRIANE MELO

Avaliação em escala piloto do desempenho operacional e rejeição dos perturbadores endócrinos bisfenol-a e cilindrospermopsina por membranas de nanofiltração.

xvi, 143p., 210 × 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2018). Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Cianotoxinas

2. *Cylindrospermopsis raciborskii*

3. Membranas

4. Microcontaminantes

5. Perturbadores endócrinos

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

RODRIGUES, A.M. (2016). Avaliação em escala piloto do desempenho operacional e rejeição dos perturbadores endócrinos bisfenol-a e cilindrospermopsina por membranas de nanofiltração. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-209/2018, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 143p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Andriane de Melo Rodrigues.

TÍTULO: Avaliação em escala piloto do desempenho operacional e rejeição dos perturbadores endócrinos bisfenol-a e cilindrospermopsina por membranas de nanofiltração.

GRAU: Mestre

ANO: 2018

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. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito da autora.

Andriane de Melo Rodrigues

Andriane de Melo Rodrigues

andriane.melo@gmail.com

*Depois de exterminada a última nação [...]
E o espírito dos pássaros das fontes de água límpida
[...] a mais avançada das mais avançadas das tecnologias virá*

Caetano Veloso (1997)

AGRADECIMENTOS

A Deus, cosmos, Tao, infinito, força regedora do universo, pelo direito à vida e saúde.

A minha família pelo apoio, compreensão e amor dedicados durante este percurso.

Ao meu companheiro, Édio, pelo incentivo e solidariedade indescritível, por me ajudar no trabalho pesado, por me acalantar nas noites de insônia e sempre apoiar todas as minhas decisões.

A minha orientadora, Cristina Brandão, pelo constante incentivo, por todos os ensinamentos, pelo exemplo de pessoa e de profissional e pela excelente condução deste meu trabalho.

A professora Raquel pela infinita disponibilidade, pela contribuição metodológica e pelos esclarecimentos neste meu caminhar.

Aos professores do programa pelas experiências e conhecimentos trocados.

Aos técnicos de laboratório, em especial Marcilene e Boy, pela parceria e por tornarem mais fáceis as etapas experimentais.

Aos amigos irmãos que ganhei de presente, Marília, Rafa, Zé, Thays, Bárbara, Daiana, Alice, Hélio e Ana, por todos os acolhimentos, por tornaram essa etapa divertida e os momentos de angústia suportáveis, pelo companheirismo, apoio e alegrias.

A companhia de saneamento ambiental do Distrito Federal (Caesb) e todos seus funcionários pelo apoio e parceria, por tornarem possível a realização dos experimentos. Especialmente aos funcionários do Laboratório Central da Caesb pelas análises realizadas, e as colegas Cláudia, Cinthia e Cristine, pelo auxílio e por dividirem a tão demandada água deionizada.

A Giovanna pelo ajuda nos experimentos e colaboração inestimável.

Ao Daniel pelas contribuições e por estar sempre pronto a me ouvir.

Aos professores membros da banca examinadora, Mierzwa e Ariuska, pelas observações e contribuições dadas ao trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

AVALIAÇÃO EM ESCALA PILOTO DO DESEMPENHO OPERACIONAL E REJEIÇÃO DOS PERTURBADORES ENDÓCRINOS BISFENOL-A E CILINDROSPERMOPSINA POR MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

Autora: Andriane de Melo Rodrigues

Orientadora: Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Dentre os microcontaminantes emergentes, um grupo que tem se destacado pela levada prevalência, é o dos perturbadores endócrinos (PEs), que são substâncias que podem interferir no sistema endócrino dos seres vivos afetando a saúde, o crescimento e a reprodução. Dezenas de substâncias são reconhecidas como perturbadores endócrinos, como é o caso do bisfenol-A (BFA), e várias outras são suspeitas de apresentarem propriedades semelhantes, sendo esse o caso da cilindropermopsina (CYN). As membranas de nanofiltração (NF) têm se mostrado como tecnologia promissora para remoção de microcontaminantes como o BFA e a CYN. No presente trabalho foi avaliado o desempenho operacional de duas membranas de nanofiltração, NF270 e NF90, na rejeição de BFA e CYN utilizando duas diferentes matrizes de água tratada. Os experimentos com bisfenol-A (BFA) foram realizados com a matriz “água filtrada da ETA Brasília” e a membrana de nanofiltração NF270. Os experimentos com cilindropermopsina (CYN) foram realizados com matriz “água filtrada da ETA Brasília (DF)” e membrana NF270, e com matriz “água ultrafiltrada da ETA Lago Norte (DF)” e as membranas NF270 e NF90. Todos os experimentos foram realizados em instalação em escala piloto, com módulos de membrana enrolada em espiral com área superficial de 2,6 m². A pressão de alimentação adotada em todos os experimentos foi de cerca de 8 bar. A rejeição de BFA pela membrana NF270, utilizando matriz de água filtrada foi, em média, de 64%, com fluxo de permeado e recuperação de 71 L/h.m² e 45%, respectivamente. A rejeição de CYN pela membrana NF270 utilizando matriz água filtrada foi, em média, de 97%, enquanto que utilizando matriz água ultrafiltrada a rejeição foi de 99%, indicando a pouca influência das matrizes avaliadas na rejeição da CYN. Quanto ao desempenho operacional, a membrana NF270 apresentou valores médios de fluxo de permeado de 76 e 73 L/h.m² e recuperação de 50 e 58% utilizando as matrizes de água filtrada e ultrafiltrada, respectivamente. A membrana NF90 apresentou rejeição média de CYN superior a 99%, fluxo de permeado de 47 L/h.m² e recuperação de 32%, utilizando matriz água ultrafiltrada. Portanto a rejeição de CYN pelas membranas NF270 e NF90 foi similar, produzindo permeado com concentrações médias de CYN inferiores a 1 µg/L, atendendo o valor máximo recomendado pela Portaria nº 2.914 (2011) do Ministério da Saúde para águas de consumo humano. O rendimento operacional da membrana NF270 foi em torno de 36% superior ao da membrana NF90. Assim, considerando a elevada rejeição de CYN apresentada pela NF270 e seu desempenho operacional superior, sugere-se que a membrana NF270 é a mais indicada para tratamento avançado de água contendo CYN. No entanto, no caso do BFA, nas condições operacionais adotadas, a membrana NF270 não foi capaz de conferir o mesmo nível de segurança à água tratada.

Palavras-chave: cianotoxinas, *Cylindropermopsis raciborskii*, membranas, microcontaminantes, perturbadores endócrinos.

ABSTRACT

PILOT SCALE EVALUATION OF THE OPERATIONAL PERFORMANCE AND REJECTION OF ENDOCRINE DISTURBERS BISPHENOL-A AND CYLINDROSPERMOPSIS BY NANOFILTRATION MEMBRANES

Author: Andriane de Melo Rodrigues

Supervisor: Cristina Celia Silveira Brandão

Environmental Technology and Water Resources Post-Graduation Program

The occurrences of detection of microcontaminants in water samples from water courses used for catchment for human consumption has been increasing. Among microcontaminants, endocrine disruptors (EDs) are substances that can interfere with the endocrine system of living being affecting health, growth and reproduction. To date, hundreds of substances are considered endocrine disruptors, such as bisphenol-A (BPA), and hundreds of others are suspected of having similar properties, such as cylindrospermopsis (CYN) cyanobacterium metabolite. Nanofiltration membranes (NF) have proven to be promising advanced technology in the removal of microcontaminants, low molecular weight dissolved substances such as BPA and CYN. In the present work, the operational performance of two nanofiltration membranes, NF270 and NF90, was evaluated in the rejection of BPA and CYN using two different treated water matrices. The bisphenol-A (BPA) experiments were performed with the "ETA Brasília" filtered water matrix and nanofiltration membrane, NF270. The cylindrospermopsis (CYN) experiments were performed with the "ETA Brasília" membrane matrix and NF270 membrane, and the matrix "ETA Lago Norte (DF) ultrafiltered water" and membranes NF270 and NF90. The BPA rejection by the NF270 membrane, using filtered water matrix was 63.5%, while the operational parameters, permeate flow and recovery were 70.5 L/h.s and 45%, respectively. The rejection of CYN by the NF270 membrane using filtered water matrix was 97.4%, whereas using ultrafiltered water matrix was 98.9%, showing no important differences in relation to the influence of the matrices in the rejection. As for the operational performance, the NF270 membrane presented a permeate flux of 75.5 and 72.9 L/h.s and recovery of 49.5 and 57.9% using the filtered and ultrafiltered water matrices, respectively. The NF90 membrane presented CYN rejection of 99.4%, permeate flux of 47.2 L/h.s and recovery of 32.4%, using ultrafiltered water matrix. BPA rejection by NF270 membrane was shown to be lower than CYN rejection. CYN rejection by NF270 and NF90 membranes was similar, producing permeate with mean CYN concentrations lower than 1 µg/L, taking into account the maximum recommended value in drinking water for potabilidade act nº 2,914 (2011) of the Ministry of Health. The operational efficiency of the NF270 membrane was around 36% higher than that of the NF90 membrane. Thus, considering the high rejection of CYN presented and better operational performance, it is suggested that the membrane NF270 is the most suitable for advanced treatment of water containing CYN, however, in the case of BPA this membrane can not confer the same level of safety treated water

Key words: cyanotoxins, *Cylindrospermopsis raciborskii*, membranes, microcontaminates, endocrine disruptors.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL.....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	4
3.1.1	Classificação das membranas	5
3.1.2	Mecanismos de remoção.....	13
3.1.3	Depósito e limpeza das membranas	15
3.1.4	Membranas de nanofiltração	18
3.2	PERTURBADORES ENDÓCRINOS.....	20
3.2.1	Bisfenol-A (BFA).....	22
3.2.2	Cilindrospermopsinas (CYN)	25
3.3	NANOFILTRAÇÃO APLICADA A REMOÇÃO DE BISFENOL-A E CILINDROSPERMOPSINA.....	28
3.3.1	Remoção de cilindrospermopsinas	28
3.3.2	Remoção de bisfenol-A	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	INSTALAÇÃO PILOTO E CONTAMINANTES DE ESTUDO.....	47
4.1.1	Instalação piloto de nanofiltração	47
4.1.2	Características das membranas.....	49
4.1.3	Obtenção e preparação dos contaminates	50
4.2	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	52
4.2.1	Protocolo experimental da nanofiltração	52
4.2.2	Protocolo experimental dos ensaios para determinação da permeabilidade hidráulica.....	56

4.2.3	Protocolo experimental de limpeza química	57
4.3	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO COM BISFENOL-A	61
5.1.1	Caracterização da matriz de alimentação utilizada nos experimentos com bisfenol-a	61
5.1.2	Avaliação dos parâmetros operacionais nos experimentos com BFA.....	63
5.1.3	Rejeição de bisfenol-A	72
5.1.4	Desempenho da NF270 quanto aos parâmetros de qualidade de água.....	75
5.2	EXPERIMENTOS NANOFILTRAÇÃO COM CILINDROSPERMOPSINA 79	
5.2.1	Caracterização da matriz de alimentação utilizada nos experimentos com cilindropermopsina	79
5.2.2	Avaliação dos parâmetros operacionais dos experimentos com CYN.....	83
5.2.3	Rejeição de cilindropermopsina.....	92
5.2.4	Desempenho das membranas NF270 e NF90 quanto aos parâmetros de qualidade de água	97
5.3	COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E CONTAMINATES	101
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	104
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1– Faixa de operação de processos de separação em membranas com relação às dimensões dos contaminantes (Duranceau e Taylor, 2011, adaptado).....	4
Figura 3.2 – Princípios do fluxo osmótico (Mierzwa, 2006).	7
Figura 3.3 – Classificação das membranas quanto à morfologia (adaptado de Baker, 2004).	9
Figura 3.4 – Corte transversal de uma membrana assimétrica composta com camada superficial densa (Bueno, 2013, modificada).	9
Figura 3.5 – Configuração hidráulica dos processos de separação por membranas (Singh, 2006, adaptado).	10
Figura 3.6 – (a) Esquema da membrana em espiral, (b) Extremidades do módulo, e (c) Módulo de membrana em espiral. (Peig, 2013, modificado).	11
Figura 3.7 – Vaso de pressão com seis módulos de membranas do tipo espiral (Bergman, 2005, modificado).....	11
Figura 3.8 – Matriz de membrana com dois estágios de recuperação de concentrado (Duranceau e Taylor, 2011, adaptado).	12
Figura 3.9 – Representação do ângulo de contato utilizado para verificar a hidrofobicidade das membranas (Mierzwa, 2010).	14
Figura 3.10 – Ilustração dos mecanismos de formação de depósito (Alves, 2006, modificado).....	16
Figura 3.11 – Desenho esquemático de um módulo de membrana de nanofiltração (Bergman, 2007, adaptado).	18
Figura 4.1 – Fluxograma do protocolo dos experimentos de nanofiltração.	46
Figura 4.2 – Diagrama esquemático da instalação piloto de nanofiltração.	47
Figura 4.3 – Vista da instalação piloto de nanofiltração.	47
Figura 4.4 – Representação do cultivo de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> na sala de cultivo do Laboratório de Saneamento Ambiental da UnB.....	51
Figura 4.5 – Esquema dos experimentos realizados com a membrana NF270 na rejeição de BFA.	52
Figura 4.6 – Resumo das combinações matriz-tipo de membrana dos experimentos realizados com CYN.....	53
Figura 4.7 – Esquema experimental realizado nos experimentos de CYN.	54

Figura 5.1 – Pressões de alimentação, concentrado, permeado e pressão transmembrana ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.	64
Figura 5.2 – (a) Pressão de alimentação, (b) pressão de concentrado, (c) pressão de permeado e (d) pressão transmembrana por meio de gráficos <i>boxplot</i> referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.	65
Figura 5.3 – Ensaio de permeabilidade realizados antes e após os experimentos com BFA e membrana NF270.	66
Figura 5.4 – Fluxo de permeado e fluxo específico ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.	68
Figura 5.5 – (a) Fluxo de permeado e (b) fluxo específico por meio de gráfico <i>boxplot</i> referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.	69
Figura 5.6 – Recuperação ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.	71
Figura 5.7 – Recuperação por meio de gráfico <i>boxplot</i> referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.	71
Figura 5.8 – Rejeição de BFA ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.	72
Figura 5.9 – Rejeição por meio de gráfico <i>boxplot</i> referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.	72
Figura 5.10 – Média dos resultados das análises de pH realizados ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.	76
Figura 5.11 – Média dos resultados das análises de condutividade realizados durante os experimentos com BFA e membrana NF270.	77
Figura 5.12 – Resultados das análises de ABS UV254 realizados durante os experimentos com BFA e membrana NF270.	78
Figura 5.13 – Pressões médias monitoradas ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas (A) NF270-Filtrada, (B) NF270-Ultrafiltrada e (C) NF90-Ultrafiltrada.	84
Figura 5.14 – Pressões médias por meio de gráfico <i>boxplot</i> referente as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada realizadas para CYN.	85
Figura 5.15 – Ensaio de permeabilidade realizados antes e após os experimentos das campanhas (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.	86

Figura 5.16 – Fluxo de permeado e fluxo específico ao longo do tempo de operação nos experimentos de CYN para as campanhas (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.	89
Figura 5.17 – (a) Fluxo de permeado e (b) fluxo específico por meio de gráficos <i>boxplot</i> as campanhas experimentais realizadas para CYN.	89
Figura 5.18 – Recuperação ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.	91
Figura 5.19 – Recuperação por meio de gráfico <i>boxplot</i> referente aos experimentos com CYN para as campanhas (A) NF270-Filtrada, (B) NF270-Ultrafiltrada e (C) NF90-Ultrafiltrada.	92
Figura 5.20 – Concentrações de CYN para as correntes de permeado, concentrado e água de alimentação, bem como a rejeição da toxina para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.	93
Figura 5.21 – Rejeição por meio de gráfico <i>boxplot</i> referente aos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (A) NF270-Filtrada, (B) NF270-Ultrafiltrada e (C) NF90-Ultrafiltrada.	93
Figura 5.22 – Média dos resultados das análises de pH monitorados ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.	97
Figura 5.23 – Valores médios de condutividade elétrica monitorados ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.	98
Figura 5.24 – Valores médios de Absorbância medida em 254nm monitorados ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Exemplos de processos de separação de membranas de acordo com o tipo de força motriz (Duranceau e Taylor, 2011).	6
Tabela 3.2 – Pressões de alimentação para processos movidos à pressão (Bergman, 2005).6	
Tabela 3.3 – Equações dos parâmetros de projeto e/ou operacionais em sistemas de nanofiltração.	19
Tabela 3.4 – Registro de presença de BFA e CYN em vários lugares do mundo.	21
Tabela 3.5 – Propriedades do BFA (Staples et al, 1998; Escalona et al., 2014, Zhang et al., 2006).	22
Tabela 3.6 – Principais características das cilindropermopsinas (Falconer e Humpage, 2005; Onstad <i>et al.</i> , 2007, Walker, 2015).	26
Tabela 3.7 – Síntese de referências encontradas na literatura a respeito de remoção de cianotoxinas por membranas.	29
Tabela 3.8 – Remoção de bisfenol-A por processos de separação por membranas.	33
Tabela 4.1 – Principais características das membranas NF90 e NF270.	49
Tabela 4.2 – Parâmetros e frequência de monitoramento dos experimentos.	56
Tabela 4.3 – Parâmetros monitorados e métodos utilizados nas análises.	59
Tabela 4.4 – Parâmetros dos métodos de CLAE empregados na quantificação de BFA....	60
Tabela 5.1 – Caracterização físico-químicos e microbiológicos da matriz de alimentação (água filtrada ETA Brasília enriquecida com BFA) usada nos experimentos com a NF270.	62
Tabela 5.2 – Equação da reta, coeficiente de correlação linear e a permeabilidade hidráulica para os ensaios de BFA com a membrana NF270.	67
Tabela 5.3 – Mediana e coeficiente de variação da rejeição de BFA e fluxo de permeado entre os experimentos com BFA e membrana NF270.	73
Tabela 5.4 – Caracterização físico-químicos e microbiológicos da “água ultrafiltrada ETA Lago norte” e “água filtrada da ETA Brasília” enriquecidas com CYN usadas como matrizes dos experimentos de nanofiltração com NF270 e NF90.	81
Tabela 5.5 – Equação da reta, coeficiente de correlação linear e a permeabilidade hidráulica para os ensaios todas as campanhas experimentais.	87
Tabela 5.6 – Comparativo entre os principais resultados obtidos neste trabalho e em trabalho de Simões (2016) para as membranas NF270 e NF90, respectivamente.	101

Tabela 5.7 – Resumo dos dos resultados observados para as membranas NF270 e NF90 utilizando as matrizes de “água filtrada da ETA Brasília” e de “água ultrafiltrada da ETA Lago Norte” enriquecidas com CYN.....	102
--	-----

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

MF – Microfiltração

UF – Ultrafiltração

AA – Água de alimentação

C – Concentrado

P – Permeado

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

M(T) – Fluxo específico à temperatura de permeação

BFA – Bisfenol-A

CYN – Cilindrospermopsina

Caesb – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal Da –

DF – Distrito Federal

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

ETA – Estação de Tratamento de Água

EUA – Estados Unidos da América

LSA – Laboratório de Saneamento Ambiental

LCC – Laboratório Central da Caesb

MMC – Massa molar de corte

PEs – Perturbadores Endócrinos

DL₅₀ – Dose letal mediana

LPM – Unidade de vazão

g/mol – Unidade de massa atômica

µg – Micrograma

µm – Micrômetro

m – Metro

m² – Metro quadrado

m³ – Metro cúbico mg – Miligrama

mL – Mililitro

g – Grama

h – Hora

L – Litro
COD – Carbono Orgânico dissolvido
SDT – Sólidos Dissolvidos Totais
C Tot Q – Coliformes Totais quantitativos
Cond. – Condutividade
DT – Dureza total
E. coli – Escherichia coli
pH – Potencial Hidrogeniônico
ABS UV₂₅₄ – Absorbância de luz ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm
MON – Matéria Orgânica Natural
OMS – Organização Mundial da Saúde
POA – Processos Oxidativos Avançados
PSF – Polissulfona
PSM – Processos de Separação por Membranas
PTM – Pressão Transmembrana
PVDF – Fluoreto de polivinilideno
SM-22 – Standard Methods, 22ª Edição (APHA, AWWA, WEF, 2012)
UnB – Universidade de Brasília
USEPA – United States Environmental Protection Agency

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, entre os desafios relacionados ao fornecimento de água potável se encontram os microcontaminantes emergentes, substâncias potencialmente tóxicas com efeitos potenciais sobre a saúde humana e o meio ambiente, ainda pouco conhecidos e, conseqüentemente, raramente contemplados pela legislação ambiental ou de potabilidade.

Os perturbadores endócrinos são microcontaminantes emergentes, que podem interferir no sistema endócrino de humanos e outros animais e, com isso, afetar a saúde, o crescimento e a reprodução. Até o presente, centenas de substâncias são consideradas perturbadores endócrinos, e centenas de outras são suspeitas de apresentarem propriedades semelhantes.

As cilindropermopsinas são cianotoxinas produzidas, principalmente, pelas cianobactérias dos gêneros *Cylindropermopsis*, *Umezakia*, *Aphanizomenon* e *Anabaena*. Florações destas cianobactérias vêm se tornando cada vez mais frequentes em reservatórios de água em função da sua alta competitividade em ambientes tropicais eutrofizados. As cilindropermopsinas são reconhecidas como toxinas agressivas, predominantemente, hepatotóxicas e citotóxicas, afetando também os rins, baço, coração e outros órgãos (Westrick *et al.*, 2010; Humpage e Falconer, 2003). De acordo com Young *et al.* (2008) as cilindropermopsinas podem atuar como perturbador endócrino, inibindo e alterando a proporção de progesterona em células granulosas humanas. As cilindropermopsinas são contempladas na legislação de potabilidade no Brasil, Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, com recomendação de valor máximo permitido de 1,0 µg/L em águas para consumo.

O bisfenol-A (BFA) é um composto químico sintético, comprovadamente perturbador do sistema endócrino e se encontra entre os químicos mais utilizados em todo o mundo. Apesar de ser comumente introduzido no ambiente aquático por insumos antrópicos, não é abordado pela portaria de potabilidade do país. Este composto constitui a unidade básica, intermediária, de polímeros e revestimentos de alto desempenho, presentes principalmente em resinas epóxi, papel térmico e plásticos de policarbonato, e é comum em garrafas plásticas, revestimento de latas que acondicionam alimentos, brinquedos, lentes de contato e outros (Michałowicz, 2014). De acordo com a literatura, além de perturbação do sistema

endócrino, a exposição de humanos ao BFA pode provocar efeitos hepatotóxicos (Eid *et al.*, 2015), neurotóxicos (Lee *et al.*, 2008) e carcinogênicos (Keri *et al.*, 2007).

O tratamento convencional, ou de ciclo completo, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação (clarificação), filtração e desinfecção, é o mais difundido na produção de água potável devido aos resultados satisfatórios quanto remoção de cor, turbidez e microrganismos patogênicos. Entretanto, quando se trata de substâncias orgânicas de baixa massa molar, como o bisfenol-A e as cilindropermopsinas, esta tecnologia de tratamento não apresenta boa eficiência de remoção. Sendo assim, se fazem necessárias o uso de tecnologias avançadas de remoção, tais como a adsorção em carvão ativado, a oxidação avançada e os processos de separação por membranas.

Os processos de separação por membranas mais comuns são os de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. As membranas de microfiltração e ultrafiltração podem ser aplicadas em substituição ao tratamento convencional de água na remoção de sólidos suspensos e patógenos. Já as membranas de nanofiltração e osmose inversa têm sido aplicadas na rejeição contaminantes dissolvidos de baixa massa molar e dessalinização.

Apesar de remover íons monovalentes com eficiência inferior que a membrana de osmose, as membranas de nanofiltração se assemelham a essa membrana, pois a remoção ocorre mediante a atuação dos mesmos mecanismos, que vão além da exclusão por tamanho. No entanto, em não se tratando de dessalinização, a membrana de nanofiltração se apresenta mais atrativa para o tratamento de água para consumo humano, devido em sua maioria apresentar maior produção de água potável.

A aplicação do processo de nanofiltração no tratamento de água para rejeição de cilindropermopsina ainda é relativamente limitada, quando comparada à rejeição de microcistina e outros metabólitos de cianobactérias, visto que existem poucos estudos na literatura. Quanto à rejeição de bisfenol-A, existem vários trabalhos publicados na literatura internacional, no entanto, as aplicações destes processos são relativamente novas no Brasil. Sendo assim, este trabalho visa contribuir para o melhor entendimento operacional dos processos de nanofiltração, bem como das interações e mecanismos de remoção atuantes entre as membranas e os contaminantes em estudo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar, em escala piloto, o desempenho operacional de duas membranas de nanofiltração, NF270 e NF90, na rejeição dos perturbadores endócrinos, bisfenol-A e cilindrospermopsina no tratamento de água de abastecimento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a rejeição das membranas considerando suas diferentes características e as propriedades dos contaminantes e discutir os possíveis mecanismos de remoção atuantes;
- Avaliar e comparar o desempenho operacional das membranas de nanofiltração quanto ao fluxo de permeado, permeabilidade hidráulica, pressão transmembrana e taxa de recuperação de água;
- Avaliar a influência das matrizes de alimentação na rejeição de cilindrospermopsina e no desempenho operacional das membranas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O tratamento convencional de água é uma tecnologia consolidada para remoção de cor, turbidez e microrganismos, entretanto, é ineficiente para a remoção de substâncias dissolvidas de baixa massa molar, como por exemplo, sais, fármacos, toxinas e íons. Desse modo, o processo de separação por membranas para o tratamento da água apresenta-se como uma tecnologia alternativa de alto desempenho, podendo remover diversos contaminantes que não podem ser eficientemente removidos nos processos de tratamento convencional de água.

Os processos de separação por membranas que apresentam maior aplicação no tratamento de água são os processos controlados por pressão, tal como de osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF). A Figura 3.1 ilustra as faixas de aplicação desses processos de separação por membranas.

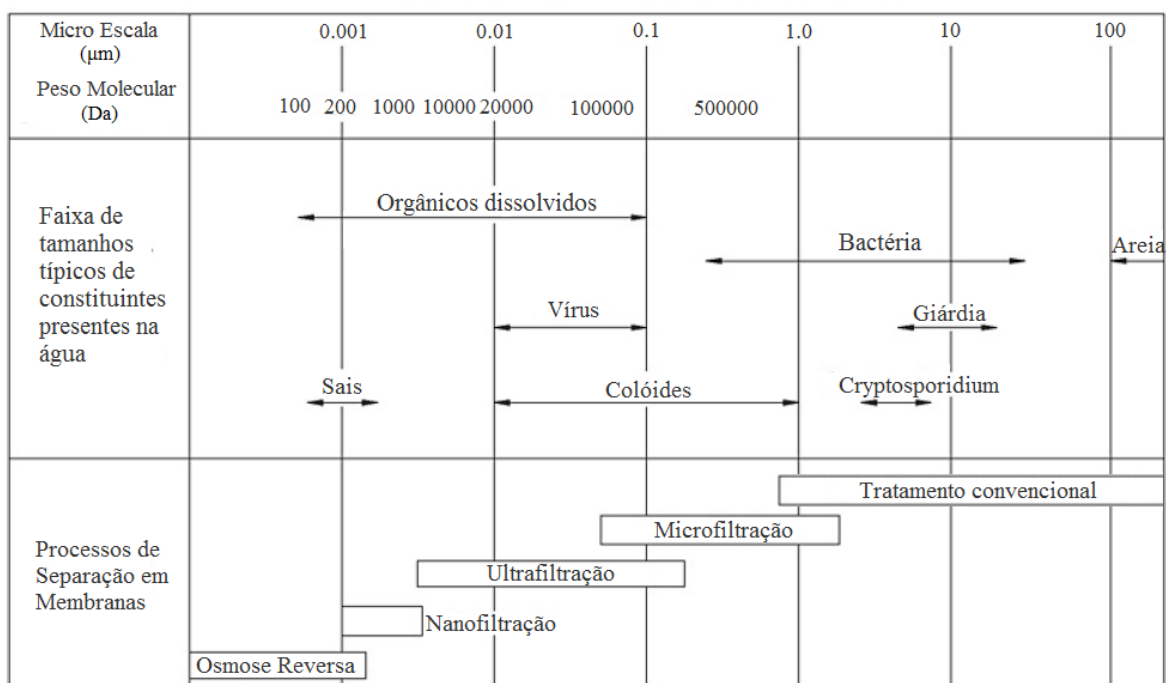


Figura 3.1– Faixa de operação de processos de separação em membranas com relação às dimensões dos contaminantes (Duranceau e Taylor, 2011, adaptado).

Os processos de membranas são portanto utilizados para remoção de sais, de orgânicos dissolvidos, de vírus, de microrganismos. As membranas de OI e NF (<0,001 µm) rejeitam

solutos compreendidos na faixa de tamanhos iônicos e moleculares, enquanto as membranas de UF (0,001 a 0,10 μm) e MF (0,1 a 5 μm) removem partículas coloidais, bactérias, vírus e sólidos suspensos (Habert *et al.*, 2006). De acordo com Mierzwa (2006), a utilização dos processos de separação por membranas tem se tornado uma opção de tratamento para produção de água potável. Bergman (2005) reforça que as membranas de nanofiltração têm sido cada vez mais utilizadas na remoção de micropoluentes emergentes em fontes de água superficiais e subterrâneas.

3.1.1 Classificação das membranas

Os diferentes tipos de processos de separação por membranas podem ser classificados de acordo com a força motriz, tipo de material, configuração hidráulica e dos módulos, e mecanismos de separação. Os conceitos de classificação das membranas apresentadas a seguir foram descritos de acordo com Scott (1995); Bergman (2005, 2007); Baker (2004); USEPA (2005); Habert *et al.*, (2006); Mierzwa (2006); Davis (2010); Duranceau e Taylor (2011), as demais referências utilizadas serão citadas ao decorrer do texto.

3.1.1.1 Tipo de força motriz

Para que se realize o transporte de uma substância através da membrana, é preciso que seja exercida uma força impulsora sobre a solução de alimentação. Para isso existem diferentes forças motrizes capazes de exercer esta função como gradiente de pressão, concentração, temperatura e de potencial elétrico e a combinação das mesmas, conforme exemplificado na Tabela 3.1. Os processos de membranas comercialmente disponíveis e popularmente usados no tratamento de água são operados mediante os gradientes de pressão e a potencial elétrico.

Como já mencionado os tipos de membranas que possuem como força motriz a pressão são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Esta sequência corresponde ao aumento da pressão necessária para transportar o fluido através das membranas, conforme mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Exemplos de processos de separação de membranas de acordo com o tipo de força motriz (Duranceau e Taylor, 2011).

Força Motriz	Processos de separação por membranas
Gradiente de pressão	Osmose Inversa, Nanofiltração, Ultrafiltração, Microfiltração
Gradiente de concentração	Pervaporação, Diálise, Osmose direta
Gradiente de temperatura	Termo-osmose, Destilação
Potencial Elétrico	Eletrodiálise, Eletrodiálise inversa e Eletrosmose

Tabela 3.2 – Pressões de alimentação para processos movidos à pressão (Bergman, 2005).

Processo de Separação por Membranas	Faixa de Pressões Típicamente Trabalhadas	
	(psi)	(Kpa)
Osmose Reversa	350 a 600	2.410 a 4.140
Nanofiltração	50 a 150	340 a 1.030
Ultrafiltração	3 a 50	21 a 340
Microfiltração	1 a 12	7 a 83

O avanço nos materiais e processos de fabricação das membranas faz com que os valores de pressão necessários para cada processo de separação, apresentado na Tabela 3.2, venham sendo reduzidos. Atualmente existem membranas de osmose inversa que operam com pressões inferiores, como é o caso das membranas *AG Standard Brackish Water* da GE Osmonics, e vários modelos da Dow Filmtec, como BW30, BW30LE, BW30HR, Eco Pro, Eco Platinum, HSRO, que operam com pressões de operação de 125 a 200 psi. Esses elementos permitem economia de energia moderada e são considerados referência pelos fabricantes de membranas.

No processo de osmose natural ocorre a transferência espontânea de uma solução menos concentrada (maior potencial químico) para uma solução mais concentrada (menor potencial químico) através de uma membrana semipermeável. Em termos físicos, a maior forma de energia da água é quando ela se encontra em estado puro, a adição de qualquer substância ou impureza aumenta a entropia do sistema e, pela lei de Gibbs, isto irá resultar na redução da energia livre. Assim, o potencial químico da água em solução é menor que no estado puro, o que justifica a passagem da água pura através da membrana semipermeável, da solução diluída para a concentrada.

A diferença de nível entre as duas soluções é conhecida como pressão osmótica, que é equivalente à quantidade de energia necessária para se atingir o equilíbrio entre as

soluções. Ao se aplicar uma pressão hidráulica superior a pressão osmótica de equilíbrio irá resultar no fluxo de água através da membrana em sentido contrário ao processo natural, por isso, a designação osmose inversa, como exemplifica a Figura 3.2.

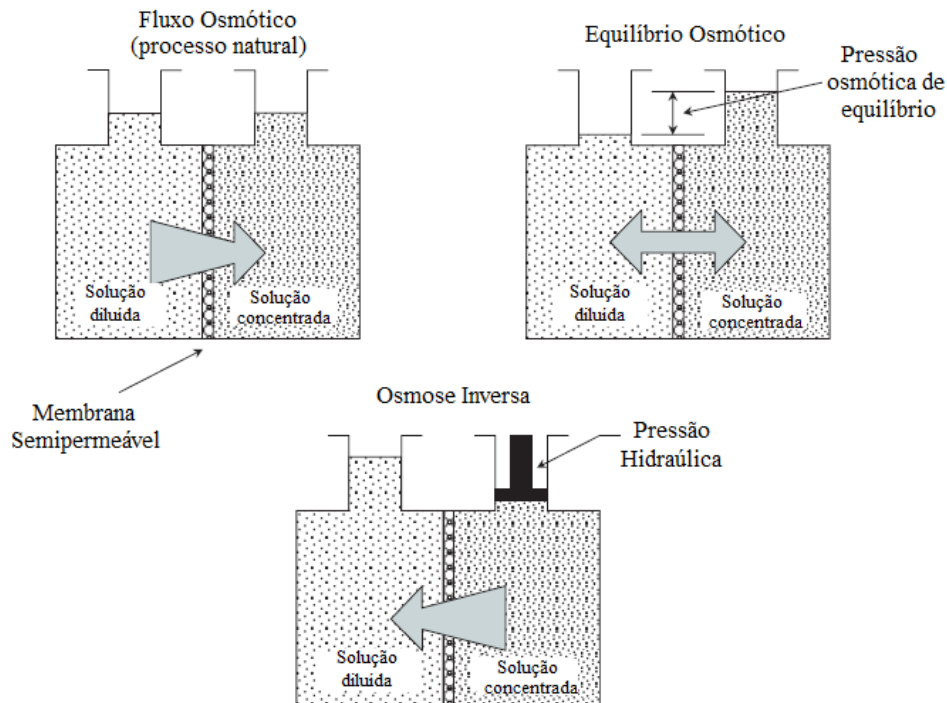


Figura 3.2 – Princípios do fluxo osmótico (Mierzwa, 2006).

O processo de NF também possui como princípio de funcionamento a reversão do processo osmótico natural. Assim, a pressão osmótica é relevante para os processos que requerem alta pressão, mas pode ser ignorada nas aplicações de tratamento para membranas de baixa pressão (UF e MF).

O mecanismo de remoção para as membranas de baixa pressão (MF e UF) se faz por exclusão por tamanho de modo que o processo pode teoricamente alcançar a perfeita exclusão de partículas, independentemente dos parâmetros operacionais tais como a concentração da solução de alimentação e a pressão. Já a transferência de massa para membranas de alta pressão que funcionam sob o princípio de osmose inversa, no entanto, envolve um mecanismo difusivo, de modo que a eficiência de separação dependente também da concentração de soluto afluente, da pressão e da vazão de alimentação.

3.2.1.2 - Tipo de material

Características como seletividade da membrana, permeabilidade, estabilidade térmica e mecânica e resistência química são altamente dependentes do material de fabricação das membranas. As membranas possuem composição de diversos tipos de materiais, incluindo materiais naturais modificados (acetato de celulose, diacetato/triacetato de celulose), uma variedade de materiais sintetizados, também conhecidos como polímeros sintéticos (poliamidas, polisulfona, polímeros de vinilo, polifurano, polibenzimidazole, policarbonato, poliolefinas) e materiais inorgânicos (cerâmicos, metálicos, líquidos).

As membranas poliméricas podem apresentar limitações em condições de operação como pH, temperatura, pressão e tolerância a agentes oxidantes, por exemplo, cloro residual livre. As membranas inorgânicas possuem algumas vantagens como alta resistência térmica e mecânica, além de suportarem elevados níveis de temperatura, pH e pressão, no entanto, apresentam alta sensibilidade em sua estrutura física, podendo sofrer danos a partir do momento que existam vibrações no sistema. As membranas de material natural modificado como as de acetato de celulose, apresentam superfície lisa, o que minimiza o potencial de depósito, no entanto, são mais susceptíveis à degradação biológica e química.

As membranas de baixa pressão (MF e UF) geralmente são compostas de fluoreto de polivinilideno, polipropileno, polietersulfona, polissulfona, derivado de acetato de celulose, poliácridonitrilo e outros materiais, tais como, materiais inorgânicos (cerâmica e alumina). Já as membranas de alta pressão (OI e NF) podem ser constituídas de materiais celulósicos tal como acetato de celulose ou compostos poliméricos sintéticos como a poliamida. As membranas compostas de celulose apresentam desempenhos satisfatórios, mas estão sujeitas à degradação química por hidrólise e degradação biológica por oxidação. Já as membranas de poliamida possuem maior estabilidade física e química, o que é considerado importante para sistemas que utilizam elevadas pressões. Sob as mesmas condições de temperatura e pressão, as membranas de poliamida podem produzir maiores fluxos e elevadas rejeições de sais, comparadas as de acetato de celulose.

Quanto à morfologia, as membranas são classificadas como densas e porosas. Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser simétricas (isotrópicas), quando possuem estrutura homogênea em toda a matriz da membrana, ou assimétricas (anisotrópicas),

quando as propriedades estruturais variam na espessura da membrana. Membranas densas e assimétricas podem ser ainda diferenciadas em integrais, quando são constituídas de um único material, ou compostas quando possuem mais de um tipo de material, conforme exemplificado na Figura 3.3.

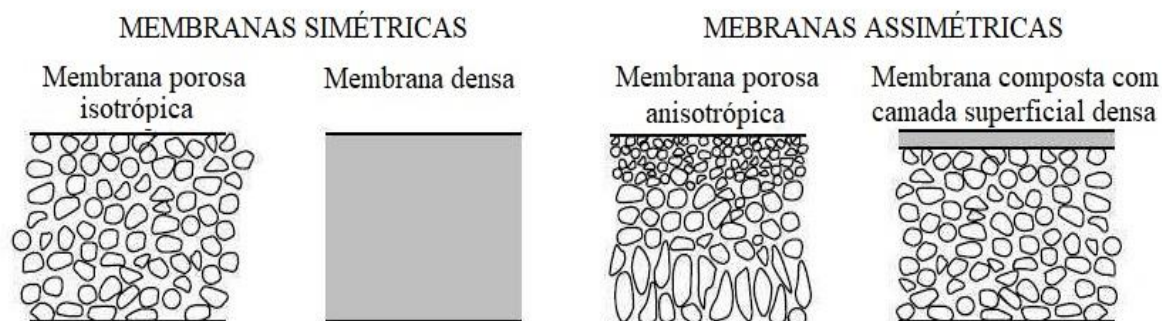


Figura 3.3 – Classificação das membranas quanto à morfologia (adaptado de Baker, 2004).

Para as membranas porosas, predominam os mecanismos de transporte convectivos, sendo relevantes os parâmetros de distribuição de tamanhos dos poros, porosidade superficial e espessura da membrana. Já para as membranas densas, as características físico-químicas do polímero e das substâncias a serem retidas têm maior relevância, predominando os mecanismos de transporte do tipo difusivos e eletrostáticos (Bellona et al., 2004).

A diferença entre as membranas simétricas e assimétricas está relacionada com seus perfis estruturais, resultantes das condições ambientais nas quais são produzidas, características do processo e das soluções. Condições homogêneas, na produção de membranas simétricas, resultam na formação de material de estrutura polimérica uniforme ao longo do perfil da membrana. Por outro lado, as propriedades estruturais da membrana assimétrica composta são variáveis ao longo do seu perfil, apresentando uma camada fina superficial ativa densa sobre uma camada suporte de estrutura porosa, conforme exemplificado na Figura 3.4.

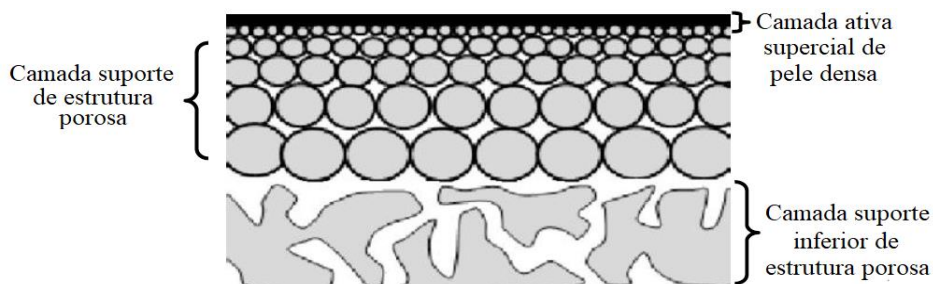


Figura 3.4 – Corte transversal de uma membrana assimétrica composta com camada superficial densa (Bueno, 2013, modificada).

A camada ativa da membrana é um polímero ou uma combinação de polímeros que formam uma camada composta de uma variedade de películas finas ou de uma película fina simples, podendo estar na forma de cadeia linear, como o acetato de celulose ou aromáticas, como a poliamida. Diferentes interações ocorrem entre os polímeros que formam a camada ativa da membrana e, conseqüentemente, entre a membrana e os solutos que atravessam por ela. As membranas de poliamida possuem uma camada ativa bastante eficaz. As poliamidas aromáticas normalmente levam vantagem sobre as poliamidas alifáticas (característica porosa) devido a sua estabilidade mecânica, térmica, química e hidrolítica e propriedades permoseletivas.

3.1.1.2 Configuração hidráulica e dos módulos

Os processos de separação por membrana podem ser projetados de acordo com dois modelos hidráulicos de operação: fluxo tangencial ou cruzado (*crossflow*) e fluxo frontal ou perpendicular (*dead-end*), conforme apresentado na Figura 3.5.

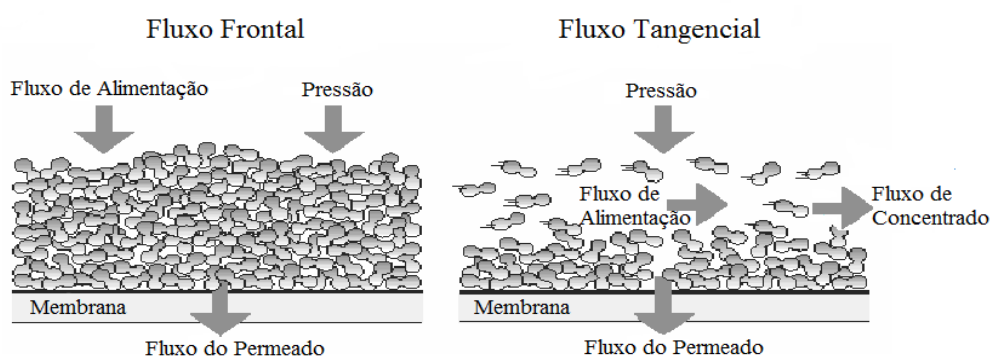


Figura 3.5 – Configuração hidráulica dos processos de separação por membranas (Singh, 2006, adaptado).

No fluxo frontal, o fluxo da água de alimentação atravessa perpendicularmente a superfície da membrana, fazendo com que as partículas retidas se acumulem na sua superfície, o que pode levar à formação de torta de filtração e reduzir o desempenho. Para minimizar este problema, o fluxo frontal é normalmente operado com retrolavagem intermitente.

No fluxo tangencial, o fluxo de alimentação se dá paralelamente à superfície da membrana, o permeado percorre pelo interior da membrana, enquanto o concentrado continua a deslocar-se tangencialmente à superfície da mesma. Normalmente, um sistema de fluxo

tangencial é projetado com recirculação do fluxo de concentrado, a partir do qual ocorre o carreamento dos sólidos retidos na superfície da membrana.

As membranas usadas mais comumente no tratamento de água são dispostas em módulos, que servem para acondicionar as membranas, em configuração de espiral (spiral-wound) ou em fibra oca (hollow-fiber) ou, em menor extensão, numa configuração tubular. Os módulos do tipo espiral apresentam fluxo tangencial, enquanto o módulo de fibra oca, fluxo frontal.

As membranas adotadas nos processos de OI e NF são normalmente dispostas em módulos do tipo espiral. Dentro do módulo, folhas planas de membrana e espaçadores são enrolados entorno de um tubo coletor central de permeado. O espaçador de permeado é revestido pela folha de membrana e o espaçador de alimentação é colocado entre cada folha. Esse arranjo é apresentado esquematicamente na Figura 3.6 (a), enquanto as Figuras 3.6 (b) apresentam as extremidades dos módulos de membrana e a Figura 3.6 (c) apresenta uma foto do módulo em espiral.

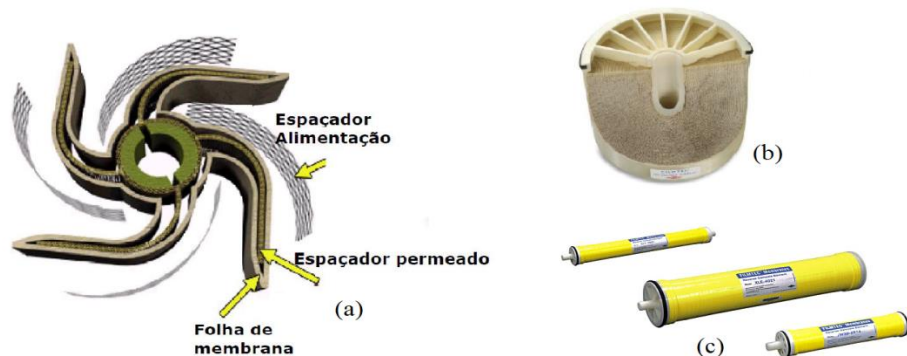


Figura 3.6 – (a) Esquema da membrana em espiral, (b) Extremidades do módulo, e (c) Módulo de membrana em espiral. (Peig, 2013, modificado).

Um ou mais módulos do tipo espiral são colocados dentro de um vaso de pressão numa disposição em série, conforme demonstra a Figura 3.7.

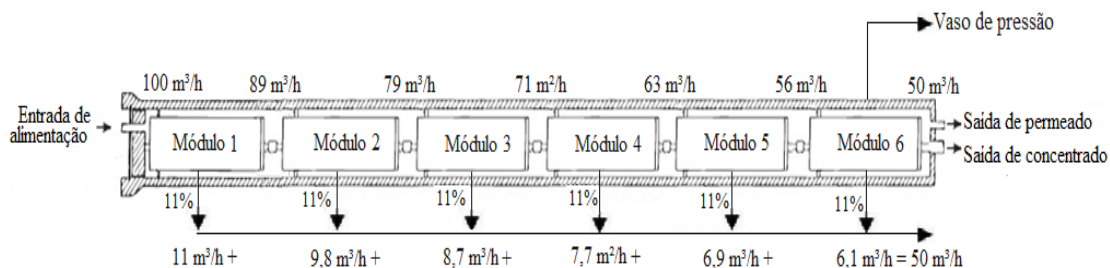


Figura 3.7 – Vaso de pressão com seis módulos de membranas do tipo espiral (Bergman, 2005, modificado).

O arranjo de módulos em série tem como intuito promover maior taxa de recuperação (a taxa de recuperação é encontrada pela razão entre a vazão de permeado e a vazão da água de alimentação). Conforme exemplificado na Figura 3.7, os módulos em série podem ser carregados no vaso de pressão, onde o fluxo de concentrado do primeiro elemento torna-se o fluxo de alimentação do segundo elemento, e assim por diante. Neste exemplo cada vaso de pressão com seis módulos membranas com recuperação de 11% resulta em uma recuperação global de aproximadamente 50% (Bergman, 2005).

Já os vasos de pressão são operados em paralelo e/ou em série, também com objetivo de aumentar a recuperação, como ilustrado na Figura 3.8.

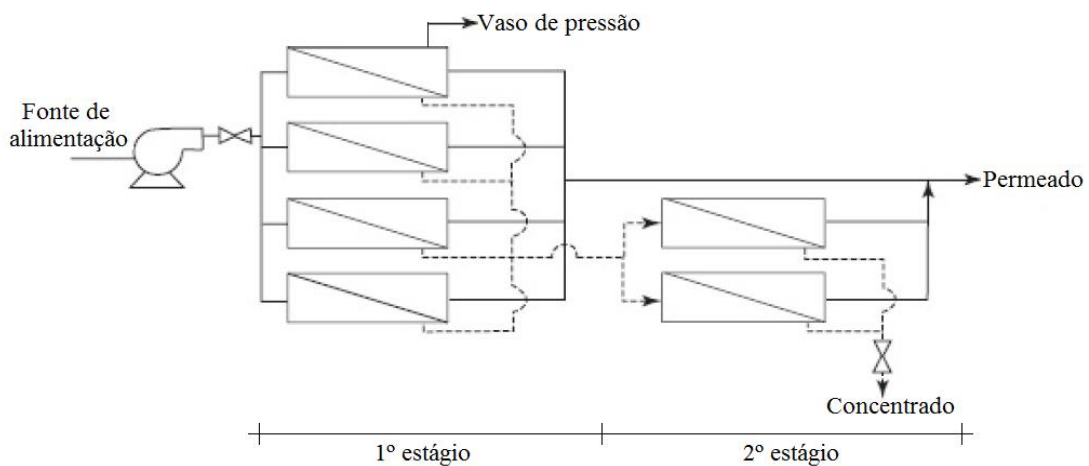


Figura 3.8 – Matriz de membrana com dois estágios de recuperação de concentrado (Duranceau e Taylor, 2011, adaptado).

Para um sistema de dois estágios, com número de vasos de pressão na taxa de 4:2, como na Figura 3.8, os quatro vasos de pressão (cada um contendo 6 módulos de membrana como na figura 3.7) são dispostos de modo que o fluxo de concentrado do 1º estágio serve de alimentação para os dois vasos de pressão do 2º. Considerando que o fluxo de alimentação seja de 100 m³/h no 1º estágio e os vasos de pressão estejam operando com recuperação de 50% cada, o fluxo de permeado e concentrado total no 1º estágio seria de 50 m³/h, ou de 12,5 m³/h para cada vaso. Em sequência, o fluxo de concentrado gerado no 1º estágio seria então encaminhado para os dois vasos de pressão do 2º estágio, resultando em 12,5 m³/h de fluxo de concentrado e permeado. Deste modo, o sistema total produziria 75 m³/h de permeado e 25 m³/h de concentrado, resultando em 75% de recuperação global, com cada vaso de pressão individual operando com 50% de recuperação. Outros arranjos são exemplificados por (Duranceau e Taylor, 2011; Schneider e Tsutiya, 2001; entre outros).

3.1.2 Mecanismos de remoção

De modo geral, a membrana funciona como uma barreira que separa os contaminantes da água, de forma total ou parcial, a depender do mecanismo de separação, dentre outros fatores. As membranas de UF e MF são microporosas e removem principalmente material particulado, incluindo turbidez e microrganismos, via mecanismo de separação, basicamente por exclusão de tamanho, além disso, as membranas de UF removem compostos orgânicos de massa molar elevada. Já os processos de OI e NF, de acordo com Habert *et al.* (2006), o transporte das espécies através da membrana ocorre principalmente pelos mecanismos de sorção e difusão, sendo que a separação pode ocorrer devido à diferenças na solubilidade e/ou na difusividade dos componentes na membrana.

As características da membrana e dos contaminantes influenciam nos mecanismos de separação, tais como hidrofobicidade, massa molar de corte da membrana, tamanho de poro, massa molar e geometria da molécula de soluto, logaritmo da constante de dissociação ácida, entre outros. Sendo assim, o conhecimento dos parâmetros da membrana e soluto é necessário para a investigação dos possíveis mecanismos atuantes em uma dada aplicação.

3.1.2.1 Massa molar de corte

A massa molar de corte (MMC) é um parâmetro usado para determinar a capacidade de separação de uma membrana, sendo definido como a massa da molécula que é rejeitada com 90% ou mais de eficiência pela membrana. A MMC de uma membrana proporciona uma descrição geral da sua capacidade de remoção. Embora seja um fator chave em muitas circunstâncias, é importante notar que MMC não é a única propriedade que afeta a separação (Davey *et al.*, 2017).

As membranas de nanofiltração são comercialmente caracterizadas pelo seu MMC, expresso em g/mol, ou em porcentagem pela rejeição de sais. Normalmente moléculas com massa molecular superior a 200 g/mol são retidas em membranas de nanofiltração, a rejeição de sais monovalentes, tais como cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato, ocorre na faixa de 0 a 70%, enquanto a rejeição de sais polivalentes encontra-se em torno de 99% (Li *et al.*, 2008).

3.1.2.2 Tamanho de poro

O mecanismo de separação por peneiramento é principalmente controlado pela exclusão de tamanho. O tamanho dos poros da membrana deve ser considerado principalmente para moléculas cuja geometria está na faixa de tamanho de seus poros. O tamanho da substância também influencia no transporte difusivo. Quanto maior o tamanho da molécula, menor a taxa de difusão, o que resulta em decréscimo na transferência de soluto. Sendo assim, poluentes com dimensões molecular menor que o tamanho de poro da membrana pode ser detectado no permeado da membrana (Zhang *et al.*, 2006).

3.1.2.3 Hidrofobicidade e hidrofiliidade

A retenção de solutos pode ser explicada por diferentes propriedades hidrofílicas das membranas. A hidrofobicidade da membrana se relaciona com a composição química do seu material de fabricação. Normalmente, membranas constituídas de derivados de celulose possuem propriedades hidrofílicas que aumentam sua durabilidade e sua capacidade de transportar água (Duranceau e Taylor, 2011).

A hidrofobicidade de uma membrana é determinada pelo ângulo de contato, que corresponde ao ângulo formado entre a gota de água e a superfície da membrana. Assim, quanto maior o ângulo de contato mais hidrofóbica é a membrana e quanto menor, mais hidrofílica, conforme ilustrado na Figura 3.9.

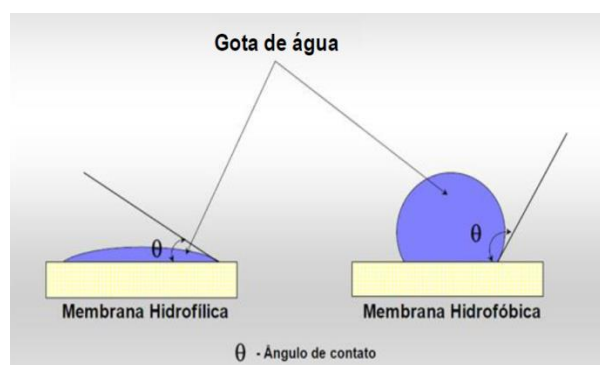


Figura 3.9 – Representação do ângulo de contato utilizado para verificar a hidrofobicidade das membranas (Mierzwa, 2010).

As membranas hidrofílicas fazem ligações de hidrogênio com as moléculas de água, formando assim, uma camada fina de água entre o soluto e a superfície da membrana, que

funciona como um obstáculo para os solutos hidrofóbicos. No entanto, para as membranas hidrofóbicas existe uma maior facilidade para adsorção destes solutos em sua superfície, o que torna o fenômeno de depósito mais considerável para essas membranas (Liu *et al.*, 2011a).

3.1.2.4 Características do soluto

As principais características do soluto que influenciam nos mecanismos de remoção são:

- i. Logaritmo da constante de dissociação ácida (pKa), que representa a medida da facilidade da molécula em doar prótons. Quando esse valor se iguala ao pH da solução, ocorre o equilíbrio entre espécies ácidas e básicas. Em valores de pH elevados, a ionização negativa se eleva, aumentando as interações eletrostáticas com membranas negativas e elevando a rejeição;
- ii. Coeficiente de partição octanol-água (log Kow), que representa a partição ou distribuição da concentração de um soluto em fases imiscíveis de octanol e água, levando em consideração as partes ionizável e neutra, sendo dependente do pH. É uma medida da hidrofobicidade de um composto, podendo influenciar principalmente na adsorção deste na superfície da membrana;
- iii. Massa molar e geometria da molécula são importantes, principalmente, quando o processo de remoção é dominado pelo peneiramento. Alguns estudos encontram melhores relações entre a membrana e a massa molar e outros com outras características da membrana, como comprimento e largura da molécula.

3.1.3 Depósito e limpeza das membranas

As membranas ao longo do tempo de operação começam a ter perdas na produtividade, devido o acúmulo de soluto em sua superfície, decorrentes de fenômenos como polarização de concentração, depósito ou bioincrustação. Desse modo, estes fenômenos são importantes para a concepção e operação de um sistema de membrana.

O fenômeno da polarização de concentração é resultante do aumento da concentração de sólidos sobre a superfície da membrana, que proporcionam a formação de uma camada mais concentrada nessa superfície, ocasionando a polarização da solução de alimentação que torna-se menos concentrada. Esse fenômeno cria processos difusivos forçando o soluto

retornar para a solução, reduzindo o fluxo através da membrana. Esse fenômeno, pode encadear a precipitação ou formação de gel na superfície da membrana aumentando a resistência hidrostática do sistema caso a concentração de soluto na interface alcançar a concentração de saturação (USEPA, 2005).

Em teoria, a redução do fluxo de permeado associada à polarização de concentração deve atingir um estado estacionário, mas se for observado que o fluxo continua a decair, é uma indicação que outro fenômeno de redução de desempenho deve estar ocorrendo.

O fenômeno associado à redução contínua do fluxo de permeado é denominado de depósito (*fouling*). Este pode ocorrer de forma externa, quando o material se acumula na superfície da membrana formando uma camada de torta, ou de forma interna, quando o material entra nos poros da membrana, bloqueando ou estreitando o poro, conforme representado na Figura 3.10.

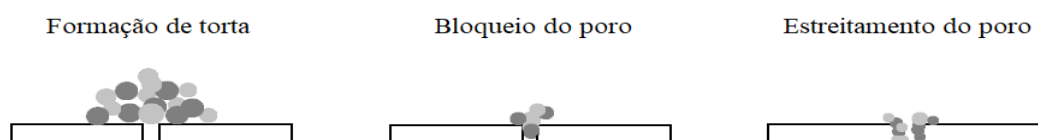


Figura 3.10 – Ilustração dos mecanismos de formação de depósito (Alves, 2006, modificado).

Além dos tipos de formação física, o depósito ainda pode ser observado como formação de biofilme, quando atribuído ao crescimento de microrganismos na superfície da membrana, como depósito orgânico, quando ocorre pela sorção de materiais orgânicos, ou depósito inorgânico, quando ocorre pela sorção de compostos minerais, por exemplo.

Os índices de depósito são comumente requeridos para estimar os processos de depósito. O índice de densidade de entupimento (SDI - *silt density index*) e o índice de depósito modificado (MFI - *modified fouling index*) são geralmente os mais usados. O SDI e o MFI são definidos usando o modelo básico de resistência como indicadores quantitativos da qualidade da água e potencial de depósito da membrana e estão descritos em Bergman (2007).

O depósito pode ser minimizado quando a água de alimentação recebe um pré-tratamento adequado. O tipo de pré-tratamento varia de acordo com a qualidade da água de

alimentação, a configuração do módulo (espiral ou fibra oca) e o material da membrana. No entanto, para se controlar o depósito é necessário fazer a limpeza da membrana.

As membranas de baixa pressão são operadas geralmente com sistema de retrolavagem, de modo que o filtrado 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 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. Deste modo, o processo de limpeza dessas membranas geralmente é realizado usando soluções químicas em fluxo contínuo, de acordo com as recomendações do fabricante.

A limpeza química apropriada é responsável pela remoção do depósito reversível para as membranas de NF e OI. Portanto, o depósito irreversível não pode ser revertida pela limpeza química, devido o depósito de materiais que não podem ser removidos. Assim sendo, o depósito 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, pH e fatores externos associados com a operação, pré-tratamento da água de alimentação, tipo de limpeza química e frequência de limpeza. A frequência de limpeza resulta da qualidade da água de alimentação e do tipo de pré-tratamento empregado. Desse modo, além da vida útil o pré-tratamento se torna fundamental no desempenho e na redução dos custos operacionais destes sistemas, já que a falta de pré-tratamento adequado eleva a frequência de limpeza, encadeando o aumento dos custos de manutenção e o 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 micropeneiramento, adição de reagentes químicos, ajuste de pH, adição de coagulantes, sedimentação, clarificação, descloração, adsorção em carvão ativado e polimento final. O tratamento convencional pode ser uma boa alternativa, bem como o próprio tratamento por membranas, pois, em muitos sistemas se faz a aplicação de processos de baixa pressão, tais

como, microfiltração e ultrafiltração para pré-tratar a água de alimentação de sistemas de alta pressão, como a nanofiltração e a osmose inversa (AMTA, 2007).

3.1.4 Membranas de nanofiltração

As membranas de NF se assemelham bastante com as membranas de OI, atuando basicamente sob os mesmos mecanismos de transporte e separação. Entretanto, possuem camada ativa menos restritiva e menor pressão de operação. Estas membranas também apresentam maior recuperação de água de alimentação e maiores fluxos de permeado quando comparadas às membranas de OI (Goncharuk *et al.*, 2011).

Segundo USEPA (2005) a massa molar de corte (MMC) das membranas de nanofiltração está entre 200 e 1000 g/mol, desta forma, as membranas de NF rejeitam os solutos inorgânicos multivalentes e solutos orgânicos não voláteis compreendidos no intervalo da MMC em grau alto (maior que 98%). Porém, de acordo com Bergman (2005), a rejeição de solutos monovalentes é inferior (menor que 75%), sendo fortemente dependentes do pH e dos tipos de co-íons presentes na água de alimentação.

A Figura 3.11 ilustra as correntes características de um módulo de NF.

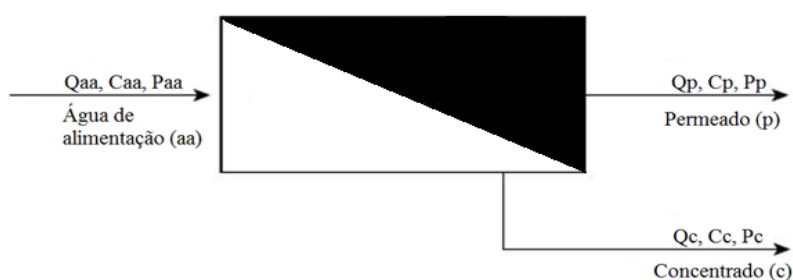


Figura 3.11 – Desenho esquemático de um módulo de membrana de nanofiltração (Bergman, 2007, adaptado).

Conforme a Figura 3.10, a vazão de água de alimentação (Q_{aa}) ao encontrar a membrana é dividida em duas vazões: a vazão de permeado (Q_p) (solução purificada, que atravessa os poros da membrana) e a vazão de concentrado (Q_c) (solução que contém as substâncias retidas pelos poros). Na Tabela 3.3 são apresentadas as principais equações relacionadas aos parâmetros de projeto e/ou operacionais em sistemas de nanofiltração.

Tabela 3.3 – Equações dos parâmetros de projeto e/ou operacionais em sistemas de nanofiltração.

Parâmetro	Definição	Equação		
Recuperação	Relação entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação	$r = \frac{Q_p}{Q_{aa}} \times 100$	onde r é a recuperação da água de alimentação (%), Q _p e Q _{aa} são as vazões (L/min) de permeado e água de alimentação, respectivamente.	Equação 3.1
Rejeição	Relação entre a concentração de soluto no permeado e concentração de soluto na alimentação	$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_{aa}}\right) \times 100$	onde R é a rejeição (%), C _p e C _{aa} são as concentrações de soluto (µg/L) na água de permeado e alimentação, respectivamente.	Equação 3.2
Pressão transmembrana	Gradiente de pressão utilizado como força motriz para o transporte de água através da membrana	$PTM = \frac{P_{aa} + P_c}{2} - P_p$	onde PTM é a pressão transmembrana (bar), P _a , P _c e P _p são as pressões (bar) da água de alimentação, concentrado e permeado, respectivamente.	Equação 3.3
Fluxo de permeado	Representa a vazão de permeado por unidade de área de uma membrana operando sob pressão	$F_p = \frac{Q_p}{A}$	onde F _p é o fluxo de permeado (L/h.m ²) e A é a área efetiva da membrana (m ²).	Equação 3.4
Fluxo específico	Fluxo normalizado em relação à pressão transmembrana	$M = \frac{F_p}{PTM}$	onde M é o fluxo específico (L/h.m ² .bar).	Equação 3.5
Fator de correção para a temperatura	Utilizadas para normalizar o fluxo de permeado à temperatura de 25 °C	$FCT = \exp \left[2640 * \left(\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{(273 + T)} \right) \right) \right]; T \geq 25^\circ C$ $FCT = \exp \left[3020 * \left(\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{(273 + T)} \right) \right) \right]; T \leq 25^\circ C$	onde FCT é o fator de correção para a temperatura e T é a temperatura da água (°C).	Equação 3.6

3.2 PERTURBADORES ENDÓCRINOS

Os perturbadores endócrinos (PEs) são definidos como compostos que causam alterações nas funções do sistema endócrino, induzindo a efeitos adversos no sistema reprodutivo, neurológico e imunológico, tanto em humanos, como em outros animais (Latini *et al.*, 2010; Mazo *et al.*, 2013). Os PEs também são classificados como microcontaminantes emergentes, uma vez que podem apresentar efeitos prejudiciais significativos no ambiente, cadeia trófica e na saúde humana. Além disso, para essa classe de compostos são limitados os avanços quanto à legislação, proteção ambiental e saúde pública.

Os PEs incluem repertório amplo de substâncias químicas sintéticas introduzidas no ambiente pelas atividades antrópicas e podem ser encontradas em produtos de uso diário, tais como plásticos, latas de alimentos, detergentes, desinfetantes, solventes, desengraxantes, desengordurantes, retardadores de chama, brinquedos, cosméticos e defensivos agrícolas, são exemplos desse grupo de PEs o bisfenol-A (BFA), o nonilfenol (NF), o percloroetileno (PCE) e o 1,2-dicloroetileno (DCE).

Outros PEs bastante comuns na literatura são os hormônios estrogênicos gerados naturalmente (por exemplo, estrona (E1) e 17 β -estradiol (E2)) ou estrogênios sintetizados utilizados como anticoncepcionais (17 α -etinilestradiol (EE2)). Até a data, centenas de compostos são considerados PEs, e milhares de outros são suspeitos de apresentarem propriedades semelhantes, como é o caso da cilindrospermopsina (CYN), uma cianotoxina emergente produzida por alguns gêneros de cianobactérias, que de acordo com Young *et al.* (2008), pode atuar como um perturbador endócrino inibindo e alterando a proporção de progesterona em células granulosas humanas.

Os PEs podem chegar ao ambiente aquático continuamente por meio da poluição pontual (lançamentos de esgoto) e difusa (áreas agrícolas e urbanas). No caso da CYN, sua ocorrência é decorrente das florações de cianobactérias produtoras, que geralmente é favorecida também por poluição pontual e difusa, responsáveis pela eutrofização dos corpos d'água. Estudos apontam registros de ocorrência de BFA e CYN em diversos sistemas aquáticos, conforme demonstra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Registro de presença de BFA e CYN em vários lugares do mundo.

Contaminante	Local / Matriz	Concentração (ng/L)	Referência
Bisfenol-A	Brasil / Água superficial	25 – 84	Sodré et al. (2010)
	Brasil / Água superficial	0,204 – 13,02	Montagner <i>et al.</i> (2011)
	Brasil / Água superficial	8,6 – 168,3	Moreira et al. (2011)
	Brasil / Água superficial	17,81 – 131,08	Dias (2014)
	EUA / Água superficial	1.900	Focazio <i>et al.</i> (2008)
	Reino Unido / Água superficial	<6 – 34	Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> (2008, 2009)
	Canadá / Água superficial e tratada	44 – 87 / 17 – 99	Kleywegt <i>et al.</i> (2011)
	Austrália / Água superficial	70 – 248	Leusch <i>et al.</i> (2014)
	Malásia / Água da torneira	3,5 – 59	Santhi <i>et al.</i> (2012)
	China / Água superficial	0,5 – 410	Huang <i>et al.</i> (2012)
Cilindrospermopsina	Brasil / Água superficial	33,3– 2.718,0 ng/g de células liofilizadas	Bittencourt-Oliveira <i>et al.</i> (2011)
	Austrália / Água superficial	> 500.000	Shaw <i>et al.</i> (1999)
	Alemanha / Água superficial	12.100	Rücker <i>et al.</i> (2007)
	República Checa / Água superficial	400 – 4.400	Bláhová <i>et al.</i> (2009)
	França / Água superficial	1.950	Brient <i>et al.</i> (2009)
	Polônia / Água superficial	160 – 1.800	Kokocinski <i>et al.</i> (2009)

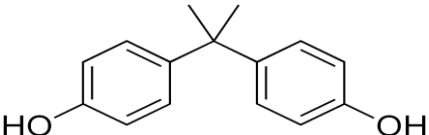
A presença de PEs em águas superficiais em vários lugares no mundo, como exemplificado na Tabela 3.4, demonstra a necessidade do seu monitoramento contínuo e desenvolvimento de estudos que viabilizem a remoção desses contaminantes, principalmente em águas destinadas ao abastecimento público. Os PEs objeto de estudo neste trabalho são o BFA e a CYN, dessa forma não serão abordados outros PEs nesta revisão bibliográfica.

3.2.1 Bisfenol-A (BFA)

O BFA é uma substância amplamente utilizada na produção de plásticos de policarbonato para uma variedade de produtos, incluindo utensílios domésticos e eletrodomésticos, óticos, materiais de construção e embalagens médicas. O BFA é um dos componentes essenciais na produção de resinas epóxi, que são aplicadas principalmente para revestir a superfície interna de latas metálicas de alimentos e bebidas. Além de ser utilizado como antioxidante ou inibidor da polimerização em alguns plastificantes, tais como, cloreto de polivinil e papel de caixa térmica. Sabe-se que o BFA pode ser liberado destes produtos (Brede *et al.*, 2003, Kang *et al.*, 2003), expondo os seres vivos a este composto, sobretudo por via alimentar (EFSA, 2015).

O BFA é um composto orgânico sintetizado pela condensação da acetona juntamente com dois equivalentes de fenol. A reação é catalisada por um ácido ou uma resina poliestireno sulfonada e sua nomenclatura oficial é 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano ou 4,4'-isopropilidenedifenol (Constantin e Negulescu, 1991; Staples *et al.*, 1998). Algumas das principais propriedades do BFA são demonstradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Propriedades do BFA (Staples et al, 1998; Escalona et al., 2014, Zhang et al., 2006).

Bisfenol-A	
Nome químico	2,2-(4,4-dihidroxi-difenil) propano
Estrutura molecular / Fórmula	 <chem>C15H16O2</chem> ou <chem>(CH3)2C(C6H4OH)2</chem>
Massa molar (g/mol)	228,28
pKa	9,6; 10,2
Solubilidade em água (mg/L)	120–300
Tamanho molecular (nm)	Largura molecular X: 0,383; Largura Molecular Y: 0,587; Largura Molecular Z: 1,068.
Hidrofobicidade	Hidrofóbico
log Kow	3,4
pKa: constante de dissociação ácida; log Kow: coeficiente de partição octanol/água	

As propriedades do BFA contribuem para o entendimento do seu comportamento no ambiente e nos sistemas de tratamento de água, por exemplo, os parâmetros $\log K_{ow}$ e pK_a indicam características como hidrofobicidade e carga, respectivamente, enquanto os parâmetros massa molar, comprimento, largura e altura molecular se relaciona com as propriedades físicas, sendo importantes para o entendimento dos mecanismos de remoção relacionados à rejeição desse composto por processos de separação por membranas.

O BFA tem sido alvo de vários estudos em função da ampla utilização e da sua prevalência em ambientes aquáticos. Pesquisas desenvolvidas evidenciam a toxicidade do BFA (Park e Choi, 2009; Song *et al.*, 2014), manifestando efeitos genotóxicos e atividade estrogênica em espécies aquáticas. Spadoto (2013) observou que o BFA apresentou toxicidade aguda e crônica para Cladóceros de ambientes tropicais, em concentrações superiores às concentrações encontradas no ambiente, além de apresentar letalidade e reduzir a fecundidade dos organismos.

De acordo com Bhandari *et al.* (2015), muitas espécies aquáticas, como peixes, anfíbios, répteis aquáticos e mamíferos, são expostas diariamente a altas concentrações de BFA e etinilestradiol (EE2) afetando o desenvolvimento sexual e neural nessas espécies. Os autores relatam que estes compostos causam inversão sexual de machos, podendo reduzir a probabilidade de reprodução dos mesmos, além de poderem transmitir uma aptidão genética comprometida aos seus filhos e efeitos transgeracionais através de seu epigenoma de esperma.

Lan *et al.* (2015) ao testarem a toxicidade de BFA em camundongos revelam que a exposição ao contaminante durante a vida intra-uterina pode induzir uma série de efeitos adversos no desenvolvimento e função do testículo fetal. Estudos (Peretz *et al.*, 2014; Kabuto *et al.*, 2003; Xi *et al.*, 2011) demonstram que a exposição ao BFA no útero ou perinatal induz a uma diminuição na qualidade e produção de espermatozoides e secreção de testosterona em camundongos adultos, sugerindo que o BFA perturba potencialmente o desenvolvimento dos testículos fetais e suas funções futuras.

Vandenberg *et al.* (2010) encontraram concentrações que variam desde quantidades traços até 22,3 $\mu\text{g/L}$ de BFA em sangue humano. Calafat *et al.* (2005) detectaram concentrações de BFA variando de 0,1 a 8,02 $\mu\text{g/L}$ (média 1,33 $\mu\text{g/L}$) em 95% das 394 amostras de urina

de adultos nos EUA, enquanto He *et al.* (2009) encontraram concentrações médias de 5000 µg/L de BFA na urina de trabalhadores empregados na produção de bisfenol-A e resinas epóxi.

A exposição de humanos ao BFA, segundo vários autores, pode provocar efeitos hepatotóxicos (Eid *et al.*, 2015), neurotóxicos (Lee *et al.*, 2008), carcinogênicos (Keri *et al.*, 2007), além de doenças cardíacas, diabetes tipo 2, obesidade (Alonso-Magdalena *et al.*, 2010; Saal *et al.*, 2012; Silver *et al.*, 2011) e outros distúrbios, tais como, aumento da proliferação de células de câncer de ovário (Hoffmann *et al.*, 2017), câncer de próstata e de mama (Castle, 2007), interrupção endócrina, modificação epigenética e liberação de citocinas (Hunt *et al.*, 2009), transtorno de déficit de atenção com hiperatividade (TDAH) (Aguiar *et al.*, 2010; Rochester *et al.*, 2017) e estresse oxidativo e inflamatório (Yang *et al.*, 2009).

Quanto a legislação de potabilidade, são poucos os países que restringem a concentração de BFA na água potável. No Brasil, a portaria de potabilidade de água 2914 de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) não contempla BFA entre suas recomendações. Em documento proposto pela directiva da Comissão Européia (2018) sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano, o valor de referência proposto para BFA foi de 0,01 µg/L, valor conservador em relação ao Departamento de Saúde Ambiental do estado de Minnesota, EUA, que estabelece valor de referência de 20 µg/L para água de consumo humano (MDH, 2014).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em sua Resolução RDC n. 17/2008, estabelece que o Limite de Migração Específico máximo permitido para embalagens de alimentos e bebidas é de 0,6 mg de BFA/kg de alimento, mesmo valor estabelecido pela União Européia por meio do Regulamento (EU) nº 10/2011 (Comissão Européia, 2011).

Além disso, a ANVISA e a Comissão Européia proíbem a importação e fabricação de mamadeiras que contenham BFA, por meio da Resolução RDC n. 56/2012 e da Regulamento (EU) nº 321/2011, respectivamente. A Comissão Européia (2014) também restringe limite para brinquedos infantis com valor de segurança de 0,1 µg/L (limite de

migração) em brinquedos para crianças de até 3 anos de idade por meio da Diretiva 2014/81/UE.

Deste modo, pesquisas referentes ao BFA são indispensáveis no que diz respeito à contribuição para o estabelecimento futuro de parâmetros legais relacionados à sistemas aquáticos e água para consumo humano.

3.2.2 Cilindrospermopsinas (CYN)

De acordo com Walker (2015), as cianobactérias são organismos com estrutura celular procariótica; requerem luz, substâncias inorgânicas e dióxido de carbono para realizar a fotossíntese, que proporciona a energia necessária para os seus processos vitais (metabolismo, produção de oxigênio molecular, crescimento e reprodução). As cianobactérias podem se apresentar em forma unicelular, tanto individualmente como formando colônias, ou em forma de filamentos.

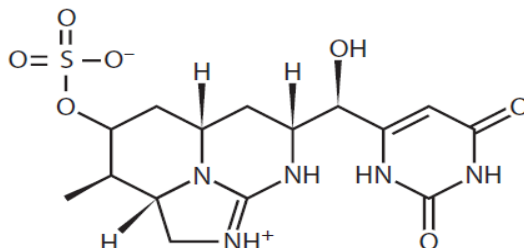
Várias espécies de cianobactérias são capazes de sintetizar metabólitos secundários altamente tóxicos aos mamíferos, incluindo humanos (Marzec, 2006; Apeldoorn *et al.*, 2007). No entanto, nem todas as cianobactérias produzem metabólitos tóxicos. Em alguns casos, as espécies conhecidas de cianobactérias capazes de produzir toxinas podem estar presentes, mas podem não produzir toxinas. Para identificar se a cianobactéria realmente produz toxina são necessárias análises quantitativas, que combinadas à microscopia e sondas moleculares podem determinar as variáveis ambientais e fisiológicas da produção de cianotoxinas (Borner e Dittmann, 2005).

As cianobactérias mais comuns em sistemas de água doce, principalmente em lagos e reservatórios, incluem os gêneros *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Anabaena*, *Microcystis*, *Nodularia*, propagadas amplamente em várias regiões do mundo como consequência das alterações climáticas e à eutrofização dos corpos d'água (Paerl e Huisman, 2009). Estes organismos podem produzir uma variedade de toxinas, que podem ser classificadas como dermatotoxinas, citotoxinas, neurotoxinas e hepatotoxinas (Apeldoorn *et al.*, 2007; Pearson *et al.*, 2010). As classes mais tipicamente encontradas em estudos de cianotoxinas incluem microcistinas (MCs), saxitoxinas (STXs), anatoxina-a (ANA) e cilindrospermopsinas (CYN).

A CYN, objeto deste trabalho, é produzida principalmete pela cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* (Ohtani *et al.*, 1992, Bownik, 2010, Berry and Lind 2010), mas também pode ser produzida por cianobactérias dos gêneros *Umezakia* (Harada *et al.*, 1994, Terao *et al.*, 1994), *Aphanizomenon* (Shaw *et al.*, 1999, Preußel et al. 2006) e *Anabaena* (Westrick *et al.*, 2010). Uma única célula de *C. raciborskii* pode produzir uma quantidade de 0,0041 a 0,026pg de CYN (Masten, 2000). Ao contrário da maioria das espécies de cianobactérias, a *C. raciborskii* produtora de cilindrospermopsinas possuem uma quantidade significativa de toxina que pode ser liberada naturalmente na água ao longo de sua vida, aproximadamente 50% da toxina é intracelular e os outros 50%, extracelular, além disso, a fração intracelular da toxina pode ser liberada quando a célula morre ou sofre rompimento, lise celular (USEPA, 2014).

A CYN é um alcalóide tricíclico, constituído por uma porção guanidina tricíclica e um grupo hidroximetil uracilo. A Tabela 3.6, resume as principais características da CYN.

Tabela 3.6 – Principais características das cilindrospermopsinas (Falconer e Humpage, 2005; Onstad *et al.*, 2007, Walker, 2015).

Cilindrospermopsina (CYN)	
Fórmula química	C ₁₅ H ₂₁ N ₅ O ₇ S
pKa	8,8
Massa molar (g/mol)	415
Estrutura molecular	
Variantes	7-epi-cilindrospermopsina e 7-deoxicilindrospermopsina
log Kow	-0,77
Hidrofobicidade	Hidrofílica
Ponto isoeletrio	4,44
pKa: constante de dissociação ácida; log Kow: coeficiente de partição octanol/água.	

Estudos demonstram que a CYN pode bioacumular em plantas aquáticas e animais, apesar da natureza hidrofílica dos compostos (Kinnear, 2007). Na faixa de pH típico de águas

naturais a CYN é um zwitterion, o que a torna solúvel em água. Por apresentar valor de pKa de 8,8 (Onstad *et al.*, 2007), a CYN em valores de pH próximo de 8,8, tem uma carga neutra líquida, com quantidades iguais de carga positiva e negativa. Em valores de pH inferiores a 8,8, a cilindrospermopsina tem uma carga positiva líquida, com o azoto carregado positivamente na porção guanidina contribuindo mais para a carga líquida total do que o grupo sulfato carregado negativamente. Em valores de pH superiores a 8,8, a cilindrospermopsina tem uma carga negativa líquida, com o comportamento de carga dominado pelo grupo sulfato (Walker, 2015).

A CYN hidroxilada apresenta maior potencial tóxico quando comparada ao grupo triciclo guanidina. Pois, a cadeia lateral de uracilo da cilindrospermopsina inibe a tradução de proteínas e DNA, causando ruptura de cadeias e promovendo hepatotoxicidade, citotoxicidade e genotoxicidade (Westrick *et al.*, 2010), mas também pode ser tóxica para outros órgãos, incluindo o timo, rins, baço e coração (Humpage e Falconer, 2003). A CYN é extremamente tóxica, com uma DL₅₀ oral em camundongos entre 4,4 e 6,9 mg/kg. Os sintomas apresentados por estes animais em estudos toxicológicos foram: fígado gordo com necrose periacinar, necrose tubular renal aguda, atrofia do tecido linfóide do baço e timo, hemorragia no coração, ulceração da parte superior da mucosa gástrica e morte entre 2 e 6 dias após o tratamento (Falconer *et al.*, 1999, Seawright *et al.*, 1999).

Straser *et al.* (2011) relataram que esta toxina induz a formação de micronúcleos em células HepG2 derivadas de fígado humano juntamente com a formação de broto nuclear e ponte nucleoplásmica, com o ensaio de micronúcleo de bloqueio de citocinese após 24 h de exposição a 0,05 e 0,5 µg/ml de CYN. Humpage *et al.* (2000) sugere que a CYN também pode induzir rupturas de cadeias de DNA, o que é comprovado pela estudo de Straser *et al.* (2011).

Com base nos efeitos hepatotóxicos e nos danos extensos ao fígado, rins, baço, coração e outros órgãos que a CYN pode causar, Humpage e Falconer (2003) realizaram uma série de experiências em camundongos e propuseram um valor de quantificação de CYN na água potável de 1 µg/L, conforme citado anteriormente. Baseado neste estudo, a legislação brasileira, por meio da Portaria n ° 2.914 (2011) do Ministério da Saúde, recomenda o mesmo valor máximo aceitável, de 1 µg/L, para a CYN em águas para consumo.

Conforme dito anteriormente, o estudo proposto por Young *et al.* (2008) para determinar os efeitos da CYN em células primárias granulosas humanas *in vitro* sugere que, além da hepatotoxicidade, a CYN apresentou citotoxicidade após 24 h de exposição a 1 µg/ml de CYN e potencial como perturbador endócrino em concentrações >0,0625 µg/ml de CYN em exposições contínuas acima de 6 h. Estes dados sugerem que a exposição humana *in vivo* a CYN resulte em hepatotoxicidade e toxicidade reprodutiva.

Lankoff *et al.* (2007) demonstraram a citotoxicidade da CYN usando células CHO-K1 (células de ovário de hamsters chineses) que apresentaram aumento da frequência de células necróticas e diminuição da proliferação e índices mitóticos em concentração de 0,05 a 2 µg/ml de CYN e tempos de 3, 16 e 21 horas. Além disso, estudos sobre diferentes linhas celulares humanas revelaram propriedades genotóxicas da CYN.

3.3 NANOFILTRAÇÃO APLICADA A REMOÇÃO DE BISFENOL-A E CILINDROSPERMOPSINA

Tanto o bisfenol-A (BFA) quanto as cilindropermopsinas (CYN) não são removidos eficientemente pelo processo convencional de tratamento de água. A remoção desses compostos requer o uso de tecnologias avançadas de tratamento, como processos de oxidação, adsorção em carvão ativado, e processos de separação por membranas. A NF, por exemplo, é uma tecnologia de membrana promissora, podendo ser uma opção eficaz de tratamento da água para a remoção de microcontaminantes orgânicos de baixa massa molar, tais como, CYN e BFA.

3.3.1 Remoção de cilindropermopsinas

Sabe-se que existem poucos estudos na literatura referente à utilização dos processos de separação por membranas para remoção de cianotoxinas, mesmo em nível internacional. A Tabela 3.5 sintetiza estudos publicados na literatura quanto à remoção de cianotoxinas por diferentes membranas.

Observa-se na Tabela 3.5 que membranas de NF e UF têm sido utilizadas na remoção de cianotoxinas, no entanto, estudos com aplicação de UF aparecem em menor escala, possivelmente pelo fato dessas membranas possuírem menor capacidade de rejeição de

compostos de baixa massa molar quando comparadas às membranas de NF. Observa-se na Tabela 3.7 que as membranas NF270 e NF90 foram utilizadas em pelo menos metade destes trabalhos, apresentando elevadas rejeições para a maioria das cianotoxinas.

Tabela 3.7 – Síntese de referências encontradas na literatura a respeito de remoção de cianotoxinas por membranas.

Membrana	Cianotoxina	Rejeição (%)	Escala	Referência
Modelo (MMC-g/mol)	Variante (MM-g/mol)			
NF270 (300)	MC-LR (994), GSM (182), MIB (168)	≈ 97, 79, 82%	Bancada	Mody (2004)
NF90 (200)		≈ 99, 97, 95%		
LFC1 (200)		≈ 99, 99, 98%		
NTR7450 (600-800)		≈ 83, 24, 19%		
NF T50 (150)	MC-LR (994), MC-LY (1001), MC-LF (985)	>97%	Bancada	Teixeira e Rosa (2005)
UF (100.000)	MC-RR (1023), MC-LR (994), MC-YR (1044), MC-LA (906), ATX-a (166)	≈ 99; 96%	Bancada	Gijsbertsen-Abrahamse <i>et al.</i> (2006)
NF TS80 (<200)				
NF T50 (150)	ATX-a (166), MC-LR (994)	>94%	Bancada	Teixeira e Rosa (2006a)
NF T50 (150)	MC-LR (994)	>99%	Bancada	Teixeira e Rosa, 2006b
NF (153)	MC-LR (994)	98%	Piloto	Sousa <i>et al.</i> (2010)
NF270 (300)	Neo-STX (317), dc-STX (258) e STX (301)	≈ 38, 22, 31%	Bancada	Coral <i>et al.</i> (2011)
NF90 (200)		100, 100, 100%		
NF270 (300)	MC-LR (994)	100%	Bancada	Camacho <i>et al.</i> (2013)
NF90 (200)		100%		
NF T50 (150)	MC-LR (994)	>98%	Bancada	Teixeira e Sousa (2013)
NF270 (300)	MC-LR (994)	100%	Bancada	Camacho <i>et al.</i> 2015
NF90		100%		
UF CA-20 (20.000)	MC-LR (994)	≈ 0%	Bancada	Lee e Walker (2008)
UF PES-5 (5.000)		≈ 20		
UF TF-1 (1.000)		69,50%		
UF TF-2 (2.000)		55,40%		
UF TF-4 (4.000)		34,80%		
UF PS-30 (30.000)		≈ 10%		
UF PVDF-30 (30.000)		≈ 8%		
NF90 (200)		≈ 93-98%		
NF270 (300)	≈ 80-93%	Bancada	Dixon <i>et al.</i> , 2010	
NF SWRO (100)	≈ 91-97%			
NTR7450 (600-800)	≈ 10-97%			
NF BW30LE (100)	≈ 93-98%			
NF Desal DK (100)	≈ 50-99%			
NF90 (200)	≈ 87-100%			Bancada
NF270 (300)	≈ 25-95%			
NTR7450 (600-800)	≈ 75-98%			
NF Desal DK (100)	≈ 85-100%			
NF Desal DK (100)	CYN (415)	≈ 72,6-94%	Bancada	Pereira (2015)
NF270 (300)		≈ 90,7-93%		

Cianotoxinas: ATX-a: anatoxina-a, CYN: cilindropermopsina, (MC-RR, MC-LR, MC-YR, MC-LA, MC-LY, MC-LF): variantes da microcistina, (Neo-STX, dc-STX e STX): variantes da saxitoxina. Outros metabólitos: GSM: geosmina, MIB: metilisoborneol.

De acordo com Teixeira e Rosa (2013) as microcistinas são as cianotoxinas mais comuns em reservatórios de águas superficiais utilizados para o abastecimento de água, além disso, são tóxicas apresentando risco potencial para a saúde humana, podendo causar lesões hepáticas, neuromusculares e tumores. Tais características podem explicar o fato das variantes de microcistina, principalmente a MC-LR, serem mais estudadas que as demais cianotoxinas. Quanto a CYN, são restritos os trabalhos que abordam a rejeição por processos de separação em membranas.

Dixon *et al.* (2010), de modo inédito, estudaram em escala de bancada a rejeição de CYN, bem como de outras cianotoxinas, utilizando as membranas de nanofiltração NF90, NF270, SWRO, NTR7450, BW30LE, Desal DK. O tempo de operação estudado foi de 220 horas e a matriz de alimentação utilizada foi água sintética constituída de água Milli-Q ajustada à força iônica de 0,01 M NaCl, pH de 4,8 a 6,4 e dose de 16 µ/L de CYN (semi-purificada), essa dose foi selecionada no intuito de representar concentrações reais durante os períodos de floração.

As rejeições de CYN foram de: 95 a 100% para a membrana NF90; 75 a 85% para a membrana NF270; 95 a 98% para a membrana SWRO; 10 a 97% para a membrana TR7450; 95 a 98% para a membrana BW30LE; e 95-85% para a membrana Desal DK. De acordo com os autores, a MMC das membranas foi responsável pelas rejeições maiores que 90%. No entanto, no caso da membrana NTR7450, que apresenta elevada MMC (600-800 g/mol), observa-se que a tendência de remoção de CYN apresentou aumento gradual de rejeição ao longo do tempo de operação, exibindo rejeição inicial de 10% nas primeiras horas, alcançando 70% após 75 horas e atingindo até 97% em 220 horas de operação. Tal comportamento sugere que o aumento na rejeição para a membrana de maior MMC poderia ser atribuído à ocorrência de depósito de toxina aumentando a restrição da camada ativa, resultando em redução da porosidade e área disponível para a passagem de toxina.

Dando sequência à pesquisa, Dixon *et al.* (2011), investigaram em escala de bancada, a rejeição de CYN, além de outros metabólitos, utilizando quatro membranas de NF (NF90, NF270, NTR7450 e Desal DK) com ênfase no efeito que a matéria orgânica natural (MON) causa no fenômeno de depósito. Os testes foram realizados em duas matrizes de água tratada em duas estações de tratamento locais (Palmer, com baixa presença de MON, e Myponga, com alta presença de MON), que foram dosadas com 16 µg/L de CYN. O

tempo de operação dos experimentos foi de 70 horas. A pressão de alimentação não foi relatada pelos autores, no entanto as pressões utilizadas para determinação da permeabilidade em água ultrapura foram de 4,1; 4,8; 6,2; 7,6 e 8,2 bar.

A rejeição de CYN pelas membranas NF90, NF270 e Desal DK foi entre 90 e 100% para as águas de Palmer e Myponga. Já a rejeição pela NTR7450 foi menor em ambas as águas, com valor médio maior para Myponga. Assim, a rejeição de CYN apresentou-se maior para as membranas com baixa massa molar de corte, sugerindo que a exclusão de tamanho foi o mecanismo dominante, tal como observado no primeiro trabalho de Dixon *et al.* (2010). Quanto ao fluxo de permeado (fluxo, dividido pelo fluxo inicial), os autores relataram que houve pouca diferença entre os resultados das duas águas, sugerindo que a maior concentração de MON da água de Myponga teve pouco impacto no declínio do fluxo das membranas de NF, que foi observado para as membranas NF270, NF90 e NTR7450.

Apesar da ocorrência do depósito ter sido observada nas membranas para ambas as águas de alimentação, indicada pela redução do fluxo de permeado em 24%, Dixon *et al.* (2011) destacaram que as diferenças apresentadas foram mínimas apesar da diferença na concentração de MON entre as matrizes, o que indica que a concentração de MON, naquele estudo, não teve efeito sobre a remoção de CYN.

Pereira (2015) testou as membranas Desal DK e NF270, em escala de bancada, com objetivo de avaliar a remoção de CYN. Os experimentos foram realizados utilizando duas matrizes de água, água deionizada e água do lago Paranoá, com concentração inicial de CYN entre 28 a 62 µg/L. Todos os ensaios foram realizados com pH 6,5 e pressão de trabalho de 8,3 bar. A membrana NF270 apresentou fluxo de permeado aproximadamente cinco vezes maior do que o fluxo da Desal DK no ensaio com a água deionizada e, aproximadamente, duas vezes maior do que a da Desal-DK, no experimento com água do lago Paranoá microfiltrada, o que pode estar relacionada com a qualidade da matriz e características das membranas, como por exemplo, a MMC de 300 g/mol da membrana NF270 (menos restritiva) quando comparada a MMC de 100 g/mol da membrana Desal DK (mais restritiva).

As rejeições médias de CYN pelas membranas NF270 e Desal DK observadas por Pereira (2015) foram superiores para a matriz de água do lago Paranoá (93% para NF270 e de 94% para Desal DK) quando comparadas à matriz de água deionizada (90,7% para NF 270 e 72,6% para Desal DK). De acordo com o autor, a maior rejeição obtida, quando usada a água do lago Paranoá como matriz, se deve, provavelmente, à formação de uma camada de depósito associado à MON presente na água do lago, que pode ter modificado as características da superfície da membrana favorecendo o mecanismo de peneiramento.

Os resultados de rejeição obtidos por Dixon *et al.* (2011), utilizando água tratada das estações de tratamento Palmer e Myponga, e por Pereira (2015) usando água do lago Paranoá microfiltrada, são similares para as membranas NF-270 e Desal DK, entre 90 e 100%, o que pode estar relacionado com a qualidade das matriz de alimentação. Vale ressaltar que os estudos de rejeição de CYN por nanofiltração apresentados neste item foram realizados em escala de bancada, desse modo testes adicionais de NF em escala piloto, bem como realizado neste trabalho, são necessários.

3.3.2 Remoção de bisfenol-A

A rejeição de bisfenol-A (BFA) por processos de separação por membranas de nanofiltração tem sido mais estudada do que a rejeição de cilindropermopsinas (CYN). A Tabela 3.8 apresenta um resumo das principais condições operacionais e resultados, no intuito de facilitar o entendimento dos estudos de rejeição de BFA abordados neste item, enquanto as observações e conclusões dos autores listados na Tabela 3.6 são discutidas a seguir.

Nghiem e Schafer (2005) investigaram inicialmente os mecanismos de remoção de três compostos orgânicos, perturbadores endócrinos, incluindo BFA, pelas membranas NF270 e NF90, em escala de bancada, utilizando como matriz de alimentação água deionizada contendo 500 µg/L de BFA e pH 6, em condições operacionais de recirculação do permeado e concentrado para reservatório de alimentação. O fluxo de permeado foi de 54 L/m².h e tempo de operação foi de 31 horas.

Tabela 3.8 – Remoção de bisfenol-A por processos de separação por membranas.

Membranas NF			Escala / Operação	Matriz	Concentração de BFA na água de alimentação (µg/L)	Pressão aplicada (bar)	Fluxo de permeado (L/m ² .h)	Rejeição (%)	Referência	
Modelo	PMC (Da)	Material								
NF270	300	poliamida	Bancada / Tangencial	(1) AD, pH 6; (2) AD, pH 11; (3) AD+ 10 mg/L MON, pH 6 e (4) AD+ 10 mg/L MON + 10 mM NaCl, pH 6	500	-	54	(1): 45; (2): 95; (3): 45 e (4): 55%	Nghiem e Schafer (2005)	
NF90	200	poliamida						(1): 90%		
NF-1	-	sulfonado e polissulfonato	Piloto / Tangencial	AD + (E2 100 nM, BFA 10.000nM e p-NP 5.000 nM), pH 5, 6,5, 7 e 9	-	50	84	10%	Kim e Kim (2006)	
NF-3	-	polivinilálcool e poliamidas					35	50%		
DESAL 5DK	200	poliamida	Bancada / Frontal	AD + NaCl (0 e 10, 50 e 100mM) AD + MON (0 e 1 mg/L) pH neutro	1, 5 e 10	5, 10, 15 e 20	29, 54, 79 e 99	50%	Zhang et al. (2006)	
NF90	200	poliamida	Bancada / Tangencial	AD + MON (20 mg/L) + NaCl (20 mM) + Ca (0; 0,5; 1 e 4 mM), pH 8.	750		4,8	41	95-99%	Nghiem et al., 2008
NF270	300	poliamida					4,8	52	28-55%	
TFC-SR2	-	poliamida					3,8	50	8-30%	
OI-X20	400	poliamida	Bancada / Tangencial	Água do Lago Ontário; Água do Lago Ontário filtrada (5µm); Efluente MBR; AD	2		17,24; 10,34; 10,34; 10,34	33; 30; 28; 29	95,3; 97,9; 96,7, 96,1%	Comerton <i>et al.</i> (2008)
NF270	300	poliamida					6,9; 5,2; 6,9; 3,5	72; 54; 67; 72	6,3; 10,7; 35,4; 4,6%	
TS 80	<200	poliamida					17,24; 10,34; 10,34; 10,34	50; NA; 68; 42	70,7; 93,9; 86,7; 25,6%	
PES-PEGHBS	-	PES modificado com cSMM (PEGHBS)	Bancada / Tangencial	AD (pH 5) AR (pH 5 e 8)	AD = 5.000, 50.000, 100.000, 500.000 AR = 10.000	5,51	AD ≈ 50-60 AR ≈ 10	AD ≈ 70, 65, 60, 30%	AR ≈ 80-90%	Bolong et al., 2010
PES não-modificado	15.000	Polietersulfona					AD ≈ 2-8 AR ≈ 8-11	AD ≈ 40, 39, 22, 20%	AR ≈ 25-30%	
NF90	200	poliamida	Bancada / Tangencial	AD, pH 7	50.000	10	61	98%	Yüksel et al., 2013	
NF270	300	poliamida					121	80%		
XLE BWRO	-	poliamida					59	≥98%		
BW 30	-	poliamida					26	≥98%		
CE BWRO	-	acetato de celulose					22	40-10%		
AD SWRO	-	poliamida					7	≥98%		
NF90	200	poliamida	Bancada / Tangencial	Solução incrustante: AD + (20 mM NaCl, 1 mM CaCl ₂ , 1 mM NaHCO ₃) + 20 mg/L MON, pH 8	700	-	-	Limpa: 98, Suja: 90%	Nghiem e Hawkes (2009)	
NF270	300	poliamida					-	Limpa: 38, Suja: 60%		
TFC-SR2	400	poliamida					-	Limpa: 98, Suja: 90%		
NF270	300	poliamida	Bancada / Tangencial	Solução incrustante: efluente secundário microfiltrado	700	-	21	Limpa: 70, Suja: 55%	Bellona <i>et al.</i> (2010)	
NF270	300	poliamida	Bancada / Tangencial	Solução incrustante: alginato de sódio 20 mg/L + Ca ²⁺ : 0,5 a 6 mM	150	Virgem: 2,85, Suja: 4,7	32	Robs- virgem: 39,5 a 45%, Suja: 24 a 35,5%; Rr- virgem: 55 a 60,5%, Suja: 43 a 52%	Mo <i>et al.</i> (2015)	
NF90	200	poliamida	Bancada / Tangencial	AD, pH 6	20.000	6	-	94%	Escalona <i>et al.</i> (2014)	
NF270	300	poliamida					-	55%		
NF270	300	poliamida	Bancada / Tangencial	AD + pH (6,5 e 10,5) e Água lago Paranoá (microfiltrada) + pH (6,5)	500	8,2	157	≈ 60 – 70%	Schleicher (2013)	
DESAL DK	200	poliamida					50	≈ 60 – 80%		
NF90	200	poliamida	Piloto / Tangencial	Água do Lago Paranoá (pH 7,4) e Água de filtro de ETA (pH 6,6)	500		7,5	39,4	≈ 100%	Simões (2015)
NF270	300	poliamida					7,4	8,7	43-54%	
OI-TW30	-	poliamida					8	17,2	≈ 100%	
UF- GS5101U-S4	-	PVDF	Piloto / frontal				0,38	62	≈ 0%	Zielinska <i>et al.</i> (2016)
MF	-	Cerâmica	Tangencial	Esgoto tratado nível secundário (tratamento biológico)	300, 500 e 700		3	6, 73, 17	100, 24, 37%	
NF	-						7	10, 53, 19	100, 75, 61%	

PES – Polietersulfona; PEGHBS – poli (etilenoglicol) -4,4' Metileno bis (isocianato de fenilo) -hidroxibenzeno; cSMM – Macromoléculas modificadoras de superfície carregadas; AD – Água deionizada, AR – Água residual; MON – Matéria orgânica natural; NaCl – Cloreto de sódio; Ca – Cálcio; PVDF – Fluoreto de polivinilideno; ETA – Estação de tratamento de água; MBR – Biorreator com membrana; Robs - rejeição observada; Rr - rejeição real; E2 - 17β-Estradiol; BFA: bisfenol-A; p-NP: p-nitrofenol.

Nesta etapa inicial, os autores observaram rejeição de BFA menor que 45% pela membrana NF270 e maior que 90% pela membrana NF90, atribuíram que a rejeição de BFA pelas membranas ocorreu por diferentes mecanismos de remoção, incluindo o mecanismo de exclusão de tamanho, em função da molécula de BFA apresentar massa molar superior à MMC da NF90 e inferior à MMC da NF270. Além do mecanismo de exclusão de tamanho, os autores apontam que provavelmente ocorreram mecanismos de adsorção e subsequente difusão de BFA nas superfícies poliméricas das membranas.

Nghiem e Schafer (2005) ao testarem a influência do pH na rejeição de BFA pela membrana NF-270, elevando o pH da matriz de alimentação para 11, obtiveram influência significativa do pH da solução na rejeição do composto, revelando uma maior rejeição de BFA, em torno de 95%. De acordo com os autores, a melhora na rejeição se deve à atuação do mecanismo de repulsão eletrostática (carga), devido a molécula de BFA se apresentar carregada negativamente em valores de pH maiores que o pKa da molécula (10,1).

Nghiem e Schafer (2005) testaram também o efeito da força iônica, fortificando a matriz de alimentação com 10 mM de NaCl e da presença de matéria orgânica natural (MON) adicionando 10 mg/L de MON na matriz fortificada com NaCl. Os resultados revelaram que a força iônica não afetou a rejeição na ausência de matéria orgânica, no entanto, na presença de MON observaram melhora de aproximadamente 20% na rejeição de BFA.

Kim e Kim (2006) avaliaram a rejeição de perturbadores endócrinos, incluindo BFA, utilizando duas membranas comerciais de nanofiltração, identificadas pelos autores como NF-1 (baixa rejeição de sais, 10%; material sulfonado e polissulfonato; carga negativa) e NF-3 (rejeição de sal médio, 50%; material polivinilálcool e poliamidas; carga negativa), sem explicitar a MMC. Os experimentos de NF foram realizados com pressão transmembrana de 5 bar, enquanto a matriz de alimentação foi uma solução mista contendo 17- β -estradiol, *p*-nonilfenol e bisfenol-A fixados em 100 nM, 5.000 nM e 10.000nM, respectivamente. O valor de pH da solução foi variado entre 5, 6,5 (não ajustado), 7 e 9.

A membrana NF-1 apresentou baixa rejeição de BFA (pKa 10,2, log kow 3,4) para os diferentes valores de pH, em torno de 10% ou menos, enquanto a membrana NF-3 propiciou maior eficiência de rejeição do que a membrana NF-1, com aproximadamente

50% de rejeição de BFA. Ambas as membranas não sofreram influência significantes quanto a variação dos valores de pH, no entanto para a NF-3 a rejeição foi um pouco melhor para a solução sem ajuste de pH (6,5).

Assim como o BFA, o 17- β -estradiol (pKa 10,4; log Kow 4,01) foi facilmente permeado através da membrana NF-1, apresentando baixa rejeição. No entanto, para *p*-nonilfenol (pKa 10,7; log Kow 4,48), a membrana NF-1 apresentou maior de rejeição do que a membrana NF-3. Desse modo, de acordo com Kim e Kim (2006), é difícil avaliar as eficiências de rejeição baseadas apenas nas características físico-químicas dos poluentes, presumindo que a rejeição dos compostos estudados pode também estar relacionada com a adsorção destes pelos materiais das membranas.

Zhang *et al.* (2006) investigaram a rejeição e os mecanismos de transferência de BFA utilizando uma membrana de NF (DESAL 5 DK), em escala de bancada, a partir dos fatores que influenciam a rejeição (fluxo de permeado, composição da água de alimentação e concentração de BFA). Com base na variação do volume filtrado e concentração de BFA na matriz de alimentação (1, 5 e 10 $\mu\text{g/L}$). Os autores observaram que a rejeição foi alta no início da operação (>90%), contudo ao longo da operação a membrana atingiu o estado estacionário, com redução da rejeição para cerca de 50% devido à adsorção de BFA na estrutura da membrana.

Quanto à influência da composição da matriz de alimentação, ao testarem a rejeição de BFA (1 $\mu\text{g/L}$) em função do fluxo de permeação estabilizado, na ausência e na presença de NaCl em várias forças iônicas (NaCl: 10, 50 e 100 mM), Zhang *et al.* (2006) observaram a diminuição na rejeição para concentrações mais elevadas de sal (> 50 mM) e quase nenhum efeito na rejeição para as concentrações menores. Os autores explicam, que a adição de sal na solução induz uma maior concentração de contra-íons na dupla camada eléctrica na superfície da membrana, resultando na dilatação dos poros e na compactação da dupla camada eléctrica e, como consequência, o tamanho de poros aumenta e a atuação do mecanismo de peneiramento (exclusão de tamanho) diminui.

O sal também influencia no raio hidrodinâmico do BFA, pois em uma solução mista de BFA e sal, a água solvata preferencialmente o sal, fazendo com que o BFA menos hidratado apresente volume aparente menor. Dessa forma, a molécula de BFA pode

permear mais livremente através da membrana, o que causa diminuição na retenção de BFA. Quanto à adição de MON (1 mg/L) na água de alimentação, os autores relatam formação de depósito insignificantes na membrana, que não alterou a rejeição de BFA no estado estacionário.

Nghiem *et al.* (2008) também testaram a adição de sal (NaCl: 20 mM) e MON (20 mg/L) na matriz de alimentação (pH 8), além de concentrações variáveis de cloreto de cálcio (CaCl₂: 0; 0,5; 1; 4 mM), no intuito de investigar o fenômeno de incrustação sobre a rejeição de BFA (750 µg/L) e para diferenciar os vários mecanismos que podem interferir na rejeição. Três membranas de nanofiltração foram avaliadas (NF-90, NF-270 e TFC-SR2).

O depósito foi interpretada por Nghiem *et al.* (2008) como sendo causada pela adsorção da MON à superfície da membrana e bloqueio dos poros. Entretanto, o depósito se tornou mais nítido quando 0,5 mM ou 1 mM de cloreto cálcio estava presente na água de alimentação. De modo geral, os efeitos da presença de MON e de cálcio provocaram aumento na rejeição de BFA, especialmente, para as membranas mais abertas NF270 e TFCSR2, que apresentaram aumento de 30% na rejeição. De acordo com os autores, a camada de depósito adsorvida na membrana, potencialmente hidrofóbica, poderia isolar e impedir as interações entre a membrana e os solutos e dessa forma melhorar o desempenho em relação à rejeição de solutos.

Os resultados de Nghiem *et al.* (2008) se opõem aos de Zhang *et al.* (2006), que não observara aumento na rejeição de BFA, devido à presença de MON na matriz. Entretanto, destaca-se que os dois trabalhos utilizaram condições distintas, Nghiem *et al.* (2008) utilizaram concentrações elevadas de MON (20 mg/L), membranas hidrofílicas e fluxo tangencial, enquanto Zhang *et al.* (2006) utilizaram baixa concentração de MON (1 mg/L), membrana hidrofóbica e fluxo frontal.

Comerton *et al.* (2008) examinaram a rejeição de 22 compostos perturbadores endócrinos e farmacologicamente ativos, incluindo o BFA, em escala de bancada, a partir de diferentes matrizes: (1) água do Lago Ontário; (2) água do Lago Ontário filtrada (5µm); (3) efluente de um biorreator de membrana (MBR) e (4) água deionizada. Duas membranas de NF,

NF270 e TS80, e uma membrana de OI, X20, foram testadas e a concentração de BFA foi de 2 µg/L para todas as matrizes. Os experimentos tiveram duração de 48 horas.

Os resultados demonstraram rejeições de BFA superior a 95% pela membrana de OI, independente da matriz. Com relação às membranas de NF os melhores resultados foram obtidos na membrana TS80 (mais restritiva), variando de 26 a 94% a depender da matriz, enquanto a membrana NF270 (menos restritiva) ofereceu remoção de BFA baixa e variável na faixa de 5 a 35%. De acordo com Comerton *et al.* (2008), a membrana NF270 oferece baixa rejeição devido à elevada MMC (>300 g/mol) em relação ao tamanho dos componentes examinados, incluindo BFA.

Comerton *et al.* (2008) também observaram que o depósito da membrana na presença das águas naturais contribuíram para a rejeição de BFA e para os demais compostos estudados. A membrana NF270 apresentou maior eficiência de rejeição para BFA utilizando a matriz do efluente de MBR, proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico.

Nghiem e Hawkes (2009) investigaram o efeito que o depósito orgânica na rejeição de BFA e outros microcontaminantes de baixa massa molar (na faixa de 206–253 Da). Testaram três membranas de nanofiltração (NF270, NF90 e TFC-SR2) sob condições de membranas limpas e com depósito. O depósito das membranas foi acelerada utilizando solução eletrolítica (20 mM NaCl, 1 mM CaCl₂, 1 mM NaHCO₃) contendo 20 mg/L de ácidos húmicos.

Os resultados de rejeição para BFA obtidos sob as condições de membranas limpas e com depósitos foram de respectivamente: 0 e 28% para a membrana TFC-SR2; 38 e 60% para a NF270; e de 90 e 98% para a membrana NF90. O efeito do depósito foi mais acentuado nas membranas menos restritiva TFC-SR2 e NF-270, que apresentam maior porosidade quando comparadas com a membrana mais restritiva NF-90. De acordo com Nghiem e Hawkes (2009), a maior rejeição de BFA para as membranas com depósitos, pode ter sido influenciada pelo favorecimento do mecanismo de exclusão de tamanho (peneiramento).

De modo similar Bellona *et al.* (2010), também investigaram o efeito que o depósito orgânico causa na rejeição de solutos orgânicos não iônicos, ao comparar a rejeição entre membranas limpas e com depósito. Os autores testaram em escala de bancada operando

com fluxo constante três membranas de nanofiltração (NF-90, TFC-S e NF-270) que foram sujudas com efluente secundário microfiltrado de uma estação de tratamento de esgoto local. Os experimentos foram realizados com oito contaminantes orgânicos, no entanto, a rejeição de BFA foi testada apenas pela membrana NF270.

A rejeição de BFA pela membrana NF270 foi em torno de 70% para a membrana limpa e 55% para a membrana com depósito orgânico de efluente secundário. De acordo com Bellona *et al.* (2010), o efeito de depósito foi desprezível para a membrana NF90, enquanto que para a membrana NF270 o depósito resultou em redução na rejeição de BFA, influenciando no aumento da passagem de BFA para corrente de permeado. Desse modo, ao contrário de Nghiem e Hawkes (2009), Bellona *et al.* (2010) não observaram melhora na rejeição para a membrana com depósito.

Bolong *et al.* (2010) comparou a rejeição de BFA, em escala de bancada, utilizando membranas de NF de fibra oca de polietersulfona (PES) e de PES-PEGHBS, modificada em laboratório pela técnica de inversão de fase usando uma mistura de macromoléculas modificadoras de superfície carregada (cSMM). As matrizes de água de alimentação foram água deionizada e esgoto doméstico coletada na casa de estudantes da Universidade de Tecnologia da Malásia. Inicialmente os autores testaram a rejeição de BFA em função do tempo de operação (160 min), variando as concentrações de BFA em 5.000, 50.000, 100.000, 500.000 µg/L para a matriz de água deionizada em pH 5. Para iguais condições de pH e concentrações de BFA, também foi determinado o fluxo de permeado para ambas as matrizes, aplicando pressão transmembrana de 5,51 bar. Por fim, analisaram a remoção de BFA em função do aumento de sua concentração, alternando o pH entre 5 e 8, utilizando a matriz de água residuária durante 2h de operação.

Na condição de alimentação com a matriz água deionizada, Bolong *et al.* (2010) relatam que o fluxo de permeado foi constante, com baixa variação de fluxo para ambas as membranas, mesmo em concentrações diferentes de BFA. No entanto, para a matriz água residuária, o fluxo diminuiu significativamente para a membrana PES-PEGHBS, devido à matéria orgânica presente na matriz ter causado depósito na superfície da membrana. Segundo os autores, a superfície negativamente carregada da membrana modificada PES-PEGHBS também contribuiu fortemente para a redução do fluxo, enquanto que, no caso da PES-não modificada os fluxos foram minimamente reduzidos.

Quanto à rejeição de BFA usando a matriz de água deionizada, Bolong *et al.* (2010) relatam que a membrana PES-PEGHBS apresentou rejeições em torno de 30 a 70%, enquanto na membrana PES-não modificada a rejeição foi menor, na faixa de 20 a 40%. Para ambas as membranas, independente da matriz, os dados mostraram que a rejeição diminuiu ligeiramente à medida que a concentração de BFA foi aumentando ($> 100.000 \mu\text{g/L}$). Ao aumentar o pH de 5 para 8, utilizando a matriz de esgoto doméstico, a rejeição de BFA aumentou de modo significativo ($>15\%$) especialmente para a membrana PES-PEGHBS, segundo Bolong *et al.* (2010), a melhora pode ser atribuída a dissociação de carga. No geral, entende-se que a mistura de cSMM modificou com sucesso a fibra oca PES, que apresentou até duas vezes maior remoção de BFA em comparação com a PES não modificada.

Yüksel *et al.* (2013) compararam membranas de nanofiltração (NF270 e NF90) e de osmose inversa (XLE BWRO, BW 30, CE BWRO e AD SWRO) na rejeição de BFA, utilizando como matriz água deionizada. Os coeficientes de permeabilidade da água, o fluxo de permeado e a rejeição de BFA foram calculados para todas as membranas utilizadas. Como esperado, as membranas de NF apresentaram maiores valores de permeabilidade do que as membranas de OI, na seguinte ordem: NF270 $>$ NF90 $>$ XLE BWRO $>$ CE BWRO $>$ BW 30 $>$ AD SWRO.

Yüksel *et al.* (2013) ressaltam que o fluxo de permeado está altamente relacionado com as características físico químicas das membranas, bem como com a pressão aplicada durante o processo. Assim, a membrana NF270 apresentou os fluxos mais elevados entre todas as membranas empregadas, devido sua maior permeabilidade em água pura e menor resistência à passagem de água. Para a pressão aplicada de 10 bar, os resultados de fluxo obtidos para as membranas, NF270, NF90, XLE BWRO, BW30, CE BWRO e AD SWRO, foram 121, 61, 59, 26, 22 e 7 L/m².h, respectivamente.

A rejeição de BFA foi significativa ($>98\%$) para todas as membranas de NF e OI compostas de poliamida, exceto para a membrana de NF 270 (rejeição de $\approx 80\%$), que, segundo Yüksel *et al.* (2013), apresenta tamanho de poro superior à NF90. As membranas à base de poliamida exibiram desempenho melhor do que a membrana de OI CE BWRO composta de acetato de celulose, que ofereceu uma rejeição de BFA baixa e variável (10 a 40%), mesmo esta membrana sendo mais restritiva que as membranas de NF. De acordo

com os autores, a adsorção de BFA na superfície da membrana e conseqüentemente, o transporte difusional do soluto para corrente de permeado, pode ter sido mais importante para a membrana de acetato de celulose, já que membranas deste material não apresentam camada de estrutura densa, que atua na redução das interações hidrofóbicas entre o soluto e a superfície da membrana, diferente das membranas de poliamida.

Escalona *et al.* (2014) avaliaram as membranas de nanofiltração, NF90 e NF270 na remoção de BFA, usando água deionizada com concentração de 20.000 µg/L de BFA, pH 6 e pressão de 6 bar. A membrana NF270 proporcionou um fluxo de permeado normalizado mais elevado do que a membrana NF90, como foi observado por outros autores. Em contrapartida, a membrana NF90 apresentou maior rejeição BFA (94%) em relação à NF270 (55%), como também já relatado na literatura.

Escalona *et al.* (2014), fizeram também a aplicação de peroxidase a partir de rábano (HRP) no intuito de facilitar a remoção de BFA, através da degradação do mesmo. Os resultados obtidos com ambos os tratamentos enzimáticos assistidos por nanofiltração, mostraram decréscimo no fluxo de permeado de 35% e 60% para as membranas NF270 e NF90, respectivamente, o que pode ser atribuído aos fenômenos de polarização de concentração e de depósito orgânico causado pela presença de enzimas em solução e pelos subprodutos poliméricos formados na interface membrana-solução. A rejeição de BFA pelas membranas aumentou com a combinação dos tratamentos enzimáticos, aproximadamente 89% e 99% de remoção de BFA para NF270 e NF90, respectivamente. As diferenças de remoção entre as membranas podem ser atribuídas principalmente ao tamanho de poro inferior e hidrofobicidade ligeiramente mais elevada da NF90, que leva a uma maior rejeição de BFA por impedimento estérico e adsorção.

Mo *et al.* (2015) aplicaram o modelo de polarização de concentração no intuito de avaliar a influência do depósito na superfície da membrana NF270 na rejeição de cinco compostos PEs, incluindo BFA, usando três indicadores. Eles foram: a rejeição observada (R_{obs}) correspondente ao transporte global; o coeficiente de transferência de massa (k) equivalente ao transporte aquoso através da camada limite de polarização de concentração; e a rejeição real (R_r) referente ao transporte sólido através da camada de depósito e superfície da membrana. Os testes foram realizados comparando as rejeições entre a membrana nova (limpa) e com depósito (suja). As camadas de depósito foram produzidas

utilizando solução de alimentação contendo alginato e concentrações variadas de cálcio (Ca^{2+} : 0,5 a 6 mM).

Bem como Bellona *et al.* (2010), os resultados obtidos por Mo *et al.* (2015) para rejeição de BFA foram superiores para as membranas novas, tanto para a R_{obs} quanto para R_r , em função das concentrações de cálcio. A R_{obs} apresentou resultados entre 24 a 35,5% para a membrana com depósito e de 39,5 a 45,5% para membrana nova, enquanto que a R_r apresentou 43 a 52% para a membrana com depósito e 55 a 60,5% para a membrana nova. Os resultados revelaram que para a membrana com depósito as rejeições diminuiriam substancialmente após a contaminação de concentrações de cálcio maiores que $>2\text{mM}$, ao passo que comportamento inverso foi observado para a membrana nova.

Quanto ao k , coeficiente de transferência de massa, não foram observadas variações significantes para nenhuma das condições estudadas, revelando que a formação de depósito influenciaram principalmente no transporte sólido em vez do transporte aquoso, principalmente pelo fato da R_r ter apresentado maiores valores que R_{obs} . Desse modo, de acordo com Mo *et al.* (2015), os resultados se correlacionam tanto com a massa molar da molécula de BFA, quanto com a resistência específica da camada de depósito, sugerindo que a exclusão de tamanho foi o mecanismo predominante que afetou o transporte sólido através da camada de depósito.

Schleicher (2013) analisou, em escala de bancada, a rejeição dos perturbadores endócrinos, estrona, estradiol, etinilestradiol e BFA, utilizando duas membranas de nanofiltração, NF270 e DESAL-DK, ambas constituídas de mesmo material, camada fina de poliamida sobre um suporte de polissulfona. A diferença entre estas membranas consiste no fato da membrana NF270 ser considerada parcialmente hidrofílica (ângulo de contato de 27°), enquanto DESAL-DK é hidrofóbica (ângulo de contato de $58,3^\circ$). Outro diferencial está no diâmetro médio dos poros, em que a membrana NF270 apresenta quase dobro do tamanho de poro (0,84 nm) em relação a membrana DESAL DK (0,47 nm).

Para ambas as membranas utilizadas, os experimentos, em escala de bancada, com duração de 8 horas foram realizadas com pressão de alimentação em torno de 8 bar e concentração de BFA na água de alimentação (500 $\mu\text{g/L}$). As matrizes utilizadas foram: (1) água deionizada; e (2) água do lago Paranoá microfiltrada. Dois valores de pH, 6,5 e 10,5, foram

testados para matriz de água deionizada, no intuito de avaliar a influência desta variação de pH no fluxo de permeado e rejeição dos contaminantes utilizados, e somente o valor de 6,5 foi adotado para matriz de água do lago Paranoá microfiltrada.

Em todos os experimentos utilizando água deionizada como matriz, a membrana NF270 apresentou fluxo permeado de duas a três vezes superior ao da membrana DESAL DK, chegando a 157 L/m².h. Quanto à rejeição de BFA, a membrana NF270 apresentou melhor desempenho geral utilizando a matriz de água deionizada, com rejeição de 60% e 70% para valores de pH de 6,5 e 10,5, respectivamente. De modo similar a Nghiem e Schafer (2005), Schleicher (2013) observou maior rejeição de BFA para valor de pH superior ao pKa da molécula.

Já utilizando a matriz de água do lago em pH 6,5 Schleicher (2013) obteve rejeição de BFA maior que 70% pela membrana NF270, possivelmente, devido à formação de uma camada de depósito associado à MON presente na água do lago, que atua na redução das interações entre o BFA e a membrana, melhorando o desempenho de remoção.

De acordo com Schleicher (2013), nas condições testadas, a membrana NF270 é a opção mais adequada para o tratamento de água para abastecimento público, devido ao fato dela apresentar remoção eficiente de compostos perturbadores endócrinos, além de apresentar fluxo permeado elevado quando comparada a membrana DESAL DK.

Simões (2016) avaliou, em escala piloto, a rejeição de BFA por quatro membranas distintas, sendo uma de UF (GS-5101U-S4), duas de NF (NF270 e NF90) e uma de OI (TW30). A membrana de UF foi usada para remoção de material em suspensão e patógenos da matriz de água do Lago Paranoá, e permeado da UF foi utilizado para alimentar a OI. As membranas de NF foram alimentadas com matriz de água efluente dos filtros da Estação de Tratamento de Água Brasília, DF. O tempo de operação dos experimentos foi de 48 horas e a concentração de BFA em ambas as matrizes de alimentação foi de 500 µg/L tanto para membrana de OI, como para as membranas de NF. A pressão de alimentação da membrana de NF e OI foi a mesma, em torno de 8 bar.

A rejeição de BFA pelas membranas TW30 e NF90 foi praticamente 100%, porém o fluxo de permeado da membrana NF90 (39,4 L/h.m²) foi duas vezes maior que o fluxo da TW30

(17,4 L/h.m²). A membrana NF270 apresentou rejeição de BFA entre 43 e 54%, além de, estranhamente, o menor fluxo de permeado (8,7 L/h.m²). Por outro lado, a rejeição de BFA pela membrana de UF foi praticamente nula.

Em condições semelhantes, utilizando matriz de ambiente lântico, água bruta do lago Ontário seguida de um processo de filtração (5µm), Comerton *et al.* (2008) obtiveram 97,9% e 4,6–35,4 % de rejeição de BFA a partir de membrana OI e NF270, respectivamente. Yüksel *et al.* (2013) obtiveram valores elevados de eficiência >98, 98 e 80% de rejeição de BFA, utilizando membranas de poliamida de OI, NF90 e NF270, respectivamente. Já Nghiem *et al.* (2008) obtiveram valores de até 99% e 55% para as membranas NF90 e NF270, respectivamente. Estes estudos apontam semelhança com os resultados de rejeição de BFA obtidos por Simões (2016) com a utilização de membranas de NF e OI.

Como já mencionado, de acordo com Simões (2016), a membrana de nanofiltração NF90 apresentou melhor desempenho (rejeição, fluxo, recuperação) que a membrana NF270, segundo o autor, tal comportamento pode ser atribuído ao fato da membrana NF270 utilizada nos experimentos apresentar elevado grau de incrustação irreversível. De acordo com Nghiem *et al.* (2008), a rugosidade da superfície da NF90 é muito elevada e comparável às membranas de OI, influenciando no desempenho. Além disso, de acordo com Simões (2016) é esperado que o mecanismo de peneiramento tenha sido determinante na rejeição de BFA pela membrana NF90, uma vez que a massa molar do BFA (228 g/mol) é superior a massa molecular de corte da membrana (200 g/mol).

Zielinska *et al.* (2016) testaram a rejeição de BFA por membranas cerâmicas de MF e NF, utilizando matriz de água residuária tratada biologicamente. Para determinar o efeito das concentrações de BFA sobre a MF e NF, foram utilizadas diferentes concentrações na solução de alimentação: (1) 300 µg/L, (2) 500 µg/L e (3) 700 µg/L. Os autores não detalham as características das membranas.

Na concentração de 300 µg/L o BFA foi completamente removido pelos processos de MF e NF. Com o aumento da concentração para 500 µg/L as membranas MF e NF apresentaram rejeições de 24,2% e 75,0%, respectivamente. Já na concentração mais elevada, 700 µg/L, as rejeições para BFA foram de 37,4% e 61,0% para as membranas MF

e NF, respectivamente. De acordo com Zielinska *et al.* (2016), a exclusão de tamanho foi considerada o mecanismo dominante para a rejeição de BFA pela membrana de NF, devido a massa molar do BFA ser maior do que a MMC dessa membrana. Quanto a rejeição de BFA acima de 24% pela MF, pode ser justificada pelo fato de parte do BFA presente na solução de alimentação estar adsorvido à matéria orgânica particulada existente na água residuária, permitindo a rejeição do contaminante pela membrana, já que ambas as membranas removeram completamente os sólidos suspensos e DQO em até 60%.

De modo geral, com base nos resultados observados nos estudos, resumidos na Tabela 3.6, fica evidente que a rejeição do BFA é dependente de vários fatores, incluindo propriedades das membranas, características do soluto, qualidade da matriz de alimentação, condições operacionais, dentre outros, não sendo possível prever o comportamento e mecanismos dominantes nas membranas sem a realização de experimentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No intuito de atender os objetivos propostos, o trabalho experimental foi desenvolvido em escala piloto utilizando-se duas membranas de nanofiltração comercial, NF270 e NF90, e água contaminada com bisfenol-a (BFA) e com cilindrospermopsina (CYN), de forma independente. A unidade piloto foi instalada em uma área cedida pela companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb) na Estação de Tratamento de Água de Brasília (ETA Brasília), que adota o tratamento convencional com flotação por ar dissolvido.

A unidade piloto inicialmente foi alimentada com água efluente dos filtros rápidos da ETA Brasília enriquecida com os contaminantes em estudo (BFA ou CYN). Entretanto, durante o período de realização dos experimentos, a ETA Brasília, que trata água proveniente do reservatório Santa Maria e do córrego do Torto, deixou de captar a água do reservatório Santa Maria para captar água do córrego Bananal, resultando em perda da qualidade da água filtrada. Com isso a instalação piloto passou a ser alimentada com água ultrafiltrada da ETA Lago Norte, estação que capta água do braço norte do Lago Paranoá. Importante destacar que os processos de filtração convencional (ETA Brasília) e de ultrafiltração (ETA Lago Norte) não foram avaliados neste trabalho, uma vez que tinham como finalidade apenas fornecer água pré-tratada compatível com o processo de nanofiltração, minimizando o depósito das membranas.

Para realização dos experimentos de nanofiltração inicialmente foi executada a etapa de obtenção dos contaminantes, na qual o BFA com elevado grau de pureza foi adquirido por empresa especializada, enquanto que a CYN foi produzida a partir de cepas de *Cylindrospermopsis raciborskii*, que precisaram ser cultivadas e filtradas para chegar à solução não pura, contendo aproximadamente 450 µg/L de CYN extracelular. Os contaminantes BFA e CYN foram adicionados à água filtrada e ultrafiltrada para alimentação das membranas NF270 e NF90, em momentos distintos, de acordo com o experimento que seria executado.

Cada experimento de nanofiltração envolvia protocolo com três etapas distintas – ensaio de permeabilidade; experimento de nanofiltração propriamente dito; limpeza química da membrana – conforme mostrado na Figura 4.1.

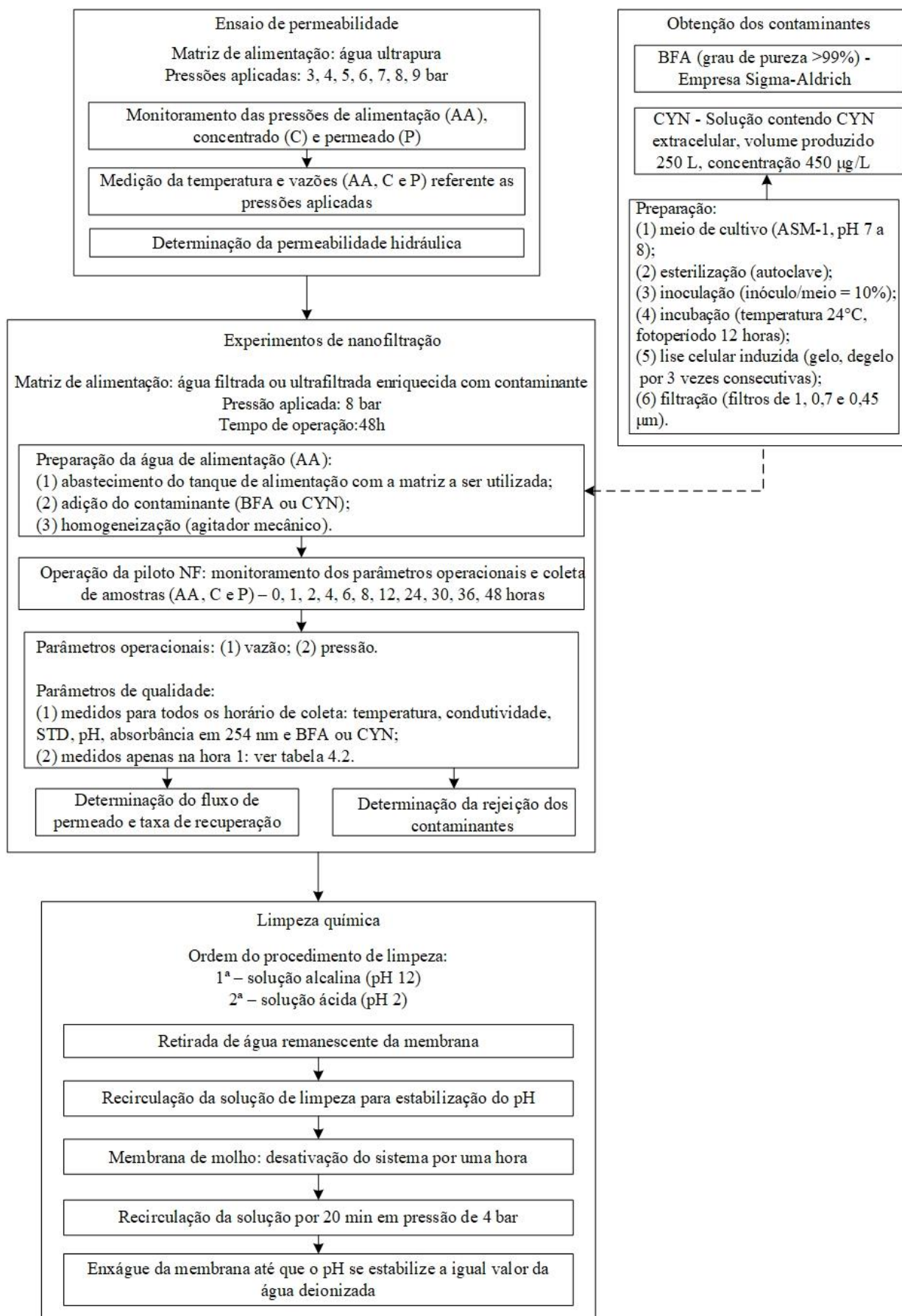


Figura 4.1 – Fluxograma do protocolo dos experimentos de nanofiltração.

4.1 INSTALAÇÃO PILOTO E CONTAMINANTES DE ESTUDO

4.1.1 Instalação piloto de nanofiltração

A Figura 4.2 apresenta o diagrama esquemático da instalação piloto de NF, enquanto a Figura 4.3, mostra uma vista geral da instalação.

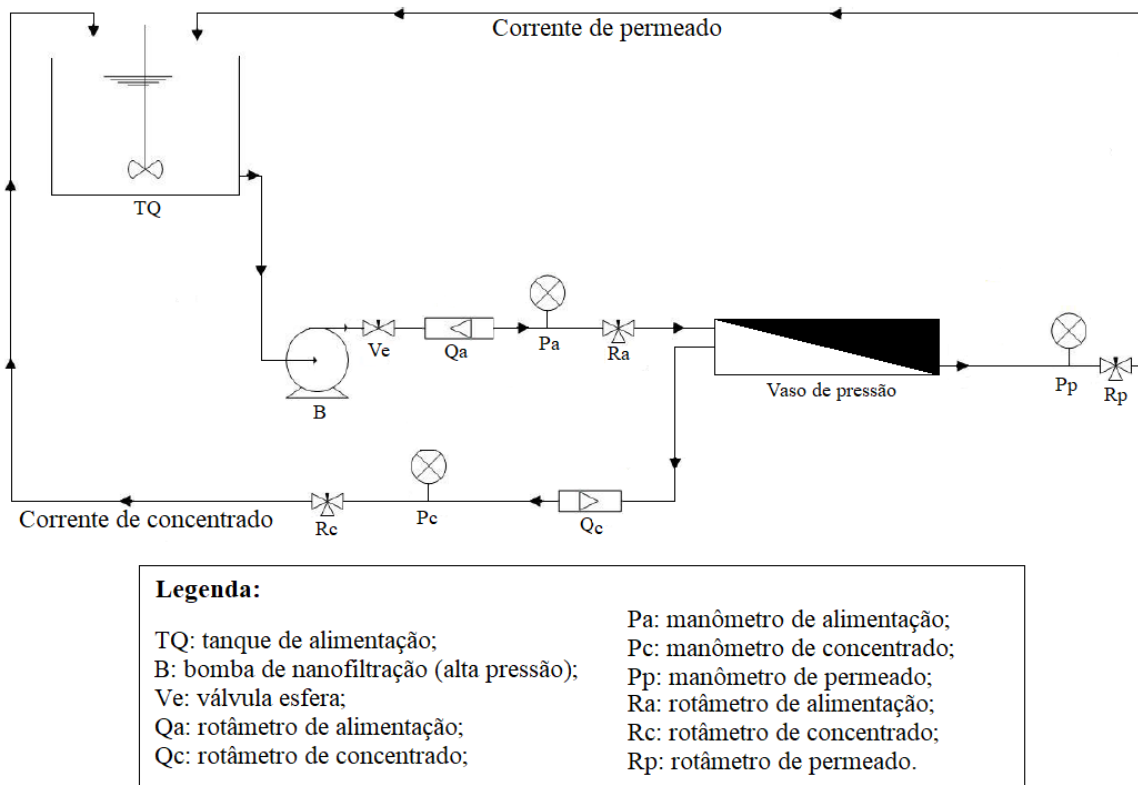


Figura 4.2 – Diagrama esquemático da instalação piloto de nanofiltração.

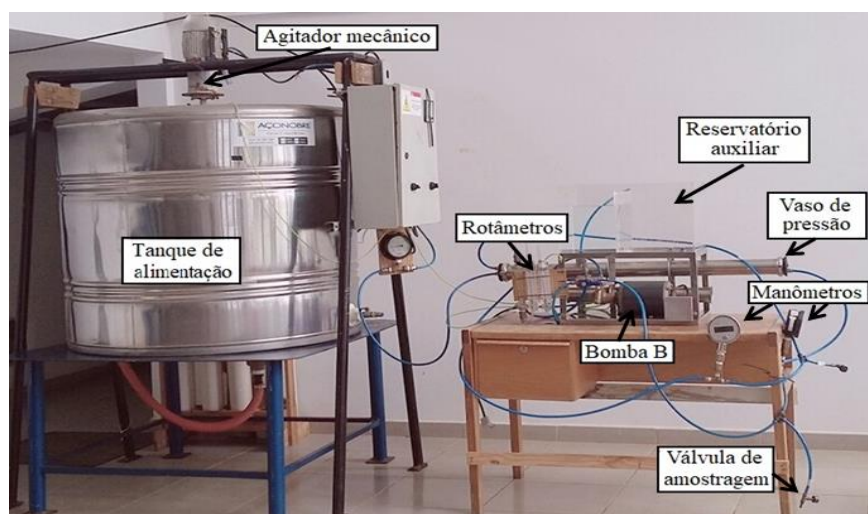


Figura 4.3 – Vista da instalação piloto de nanofiltração.

Como pode ser visto nas Figuras 4.3 e 4.4 a instalação piloto era constituída por uma série de elementos que permitiam a operação e o controle manual de todo o sistema. Os principais componentes são descritos na sequência:

- Vaso de pressão: material de aço inox, pressão máxima de operação de 20,7 bar, diâmetro de 2,5 in, comprimento aproximado de 1 m, fechamento por abraçadeiras;
- Módulos de membranas: os módulos NF270-2540 e NF90-2540, com área efetiva de 2,6 m² cada, eram encaixados dentro do vaso de pressão em momentos distintos, conforme a sequência de experimentos;
- Tanque de alimentação (TQ): constituído de aço inox com volume de 1 m³, possui um agitador mecânico (potência de 0,5 CV e rotação de 1710 RPM), que serve para homogeneizar a matriz de alimentação com o contaminante (BFA ou CYN);
- Bomba (B): bomba de nanofiltração (alta pressão) do tipo palhetas rotativas, material Inox, capacidade 378,6 L/h, pressão 17,24 bar, utilizada para fornecer a pressão necessária para alimentação das membranas;
- Rotâmetros: medidores de vazão Q_a (permeado) e Q_c (concentrado), confeccionados em acrílico, fluxo máximo de 20 LPM, precisão 1,0 LPM;
- Válvulas de amostragem: tipo agulha 1/8", utilizados para realização da coleta de água bruta, concentrados e permeados;
- Válvula esfera (Ve): série pesada, acionamento manual por alavanca, utilizada para regular a pressão de alimentação;
- Medidores de pressão: manômetros Famabras, classe a, com glicerina, abrangem faixas de pressão de 0 a 100 mCA, utilizados para monitorar as pressões de alimentação, permeado e concentrado;
- Reservatório auxiliar: constituído de material acrílico, com volume de 34 L, utilizado durante a realização de limpezas químicas e ensaios de permeabilidade;
- Conexões: pneumáticas rápidas, material plástico, modelos em T e retas, de 1/8" e 1/4";
- Tubulações: mangueira de poliuretano de 10 x 1,5 mm.

Para operação da instalação piloto a matriz de alimentação enriquecida com o contaminante (BFA ou CYN) era armazenada no tanque de alimentação (TQ) de aço inox, no intuito de alimentar o módulo de NF. A escolha do material teve o objetivo de minimizar qualquer tipo reação/adsorção do contaminante com o tanque de alimentação.

4.1.2 Características das membranas

Dando continuidade aos estudos desenvolvidos no PTARH (Schleicher, 2013; Simões, 2016) e devido à disponibilidade comercial e ampla avaliação em diferentes estudos (Nghiem *et al.*, 2008; Yüksel *et al.*, 2013, Escalona *et al.*, 2014, Mo *et al.*, 2015), as membranas de NF poliméricas enroladas em espiral e fluxo tangencial NF90 e NF270 (DowFilmtec), dispostas em módulos do tipo espiral, foram utilizadas para os experimentos com CYN e BFA. A Tabela 4.1 apresenta as principais propriedades destas membranas.

Tabela 4.1 – Principais características das membranas NF90 e NF270.

Propriedades	NF90	NF 270
Fabricante	Dow-filmtec(d)	Dow-filmtec(d)
Material	Poliamida sobre suporte de polissulfona(c)(d)	Poliamida sobre suporte de polissulfona(c)(d)
Temperatura máxima (°C)	45,0	45,0
Pressão máxima (bar)	41(b)(d)	41(b)(d)
Faixa de pH	310(b)	310(b)
Diâmetro médio do poro (nm)	0,68(a)(c)	0,84(a)(c)
Rugosidade (nm)	76,8(a); 57,2(c)	8,55(a); 4,5(c)
Ângulo de contato (°)	42,2(a); 63,2(g); 54,6(f)	23,4(a); 32(e)
Rejeição de NaCl (%)	85(a)	40(a)
Rejeição de CaCl ₂ (%)	95(a)	43(a)
Rejeição de COT (%)	92,7(a)	88,9(a)
Peso molecular de corte, PMC (Da)	200(c)	300(c)
Permeabilidade em água pura (L/h.m ² .bar)	6,4(a); 10,97(c); 8,68(6,94-11,28)(d)	13,5(a); 14,44(c); 10,68(8,55-13,90)(d)
Máximo Índice de Densidade de Entupimento (SDI - silt density index).	SDI 5(d)	SDI 5(d)
Ponto isoelétrico (pH)	4 (c)	3,5 (c)
Nghiem <i>et al.</i> (2008) (a); Yüksel <i>et al.</i> (2013) (b); Escalona <i>et al.</i> (2014) (c); FILMTEC™ (2015 a, b) (d); Vogel <i>et al.</i> (2010) (e); Nghiem e Hawkes (2007) (f); Xu <i>et al.</i> (2006) (g).		

As membranas selecionadas para este estudo possuem uma camada ativa muito fina sobre uma camada de suporte de polissulfona porosa. A diferença é que a camada ativa da

membrana NF270 é constituída de poliamida semi-aromática à base de piperazina, enquanto que a membrana NF90 possui uma camada ativa de poliamida totalmente aromática (Nghiem *et al.*, 2008).

Estas membranas possuem características operacionais similares, conforme demonstrado na Tabela 4.1. A NF90 é considerada uma membrana de NF relativamente restritiva, enquanto que a NF270 pode ser classificada como uma membrana de NF menos restritiva, em função da massa molar de corte. A membrana NF270 apresenta baixo ângulo de contato e baixa rugosidade quando comparada a membrana NF90, o que indica maior hidrofiliabilidade a NF270. No caso da membrana NF90, sabe-se que sua elevada rugosidade pode influenciar na estimativa do ângulo de contato, causando elevada variação entre os valores estimados na literatura (Tabela 4.1). De acordo com o fabricante, a rejeição de Mg SO₄ de ambas as membranas é superior a 97%, apesar das diferenças observadas por Nghiem *et al.* (2008) na rejeição de NaCl e CaCl₂.

4.1.3 Obtenção e preparação dos contaminantes

Os contaminantes utilizados no estudo foram o plastificante bisfenol-A (BFA) e a cianotoxina cilindrospermopsina (CYN). Como dito anteriormente, a mistura desses contaminantes com as matrizes de água filtrada da ETA Brasília e água ultrafiltrada da ETA Lago Norte foi designada de água de alimentação (AA), neste trabalho.

A utilização do contaminante BFA (grau de pureza >99%), para efeito de preparação da AA, foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Já a CYN foi extraída de cepas de *Cylindrospermopsis raciborskii* que foram cultivadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da Universidade de Brasília, (UNB), conforme o procedimento descrito na sequência.

O cultivo da cepa de *Cylindrospermopsis raciborskii* (CYP 011K), produtora de cilindrospermopsina, foi realizado na sala de cultivo do LSA sob condições controladas de temperatura (24 °C), e fotoperíodo de 12 horas em meio ASM-1 (Figura 4.4). O repique do cultivo, na proporção volumétrica de inóculo/meio utilizada de 10%, era realizado a cada 15 dias (quando o cultivo atinge a fase exponencial do crescimento), para garantir volume suficiente de CYN para os experimentos.



Figura 4.4 – Representação do cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii* na sala de cultivo do Laboratório de Saneamento Ambiental da UnB.

Para obtenção de CYN foi efetuada a lise das células de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio do procedimento de gelo e degelo do cultivo por 3 vezes consecutivas na fase de crescimento exponencial. As células lisadas liberam, além da CYN, outros compostos orgânicos intracelulares na água e fragmentos de células. Desse modo, fez-se necessária a filtração desse cultivo, que foi realizada conforme a sequência: (1) filtro de papel ($8\ \mu\text{m}$), (2) membrana de fibra de vidro ($0,7\ \mu\text{m}$) e (3) membrana de éster de celulose ($0,45\ \mu\text{m}$), no intuito de garantir uma melhor remoção dos fragmentos das células lisadas.

A concentração de BFA na AA foi na faixa de 300 a 360 $\mu\text{g/L}$. Apesar dessa concentração não ser encontrada em sistemas aquáticos naturais, a discussão realizada no item 3.3 deste trabalho revela que não é comprovado que a concentração do contaminante influencie na rejeição pelas membranas de nanofiltração. Além disso, como destacado por Schleicher (2013), a utilização de concentrações mais elevadas facilita o trabalho analítico de quantificação dos contaminantes. Já a concentração de CYN na água de alimentação (AA) foi na faixa de 20 a 50 $\mu\text{g/L}$, que além de ser uma concentração encontrada em amostras naturais (Shaw *et al.*, 1999), também é facilmente detectada pelos métodos analíticos usados neste trabalho.

4.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Protocolo experimental da nanofiltração

As campanhas experimentais foram realizadas utilizando diferentes configurações, nas quais envolvem dois contaminantes (BFA e CYN), duas membranas (NF270 e NF90) e duas matrizes de alimentação (água filtrada - ETA Brasília e água ultrafiltrada - ETA Lago Norte). Para facilitar a compreensão das combinações utilizadas nos experimentos, o protocolo foi dividido nos itens a seguir.

4.2.2.1 – Experimentos com bisfenol-A (BFA)

Os experimentos de BFA foram realizados com a membrana NF270, alimentada pela matriz de água filtrada da ETA Brasília. Foram executados cinco experimentos, com duração de 48 horas, denominados NF270-0, NF270-1, NF270-2, NF270-3 e NF270-4, onde o experimento NF270-0, branco, era realizado sem adição de BFA, no intuito de avaliar as possíveis interferências do poluente no desempenho da membrana. A Figura 4.5 apresenta o esquema experimental dos experimentos de BFA.

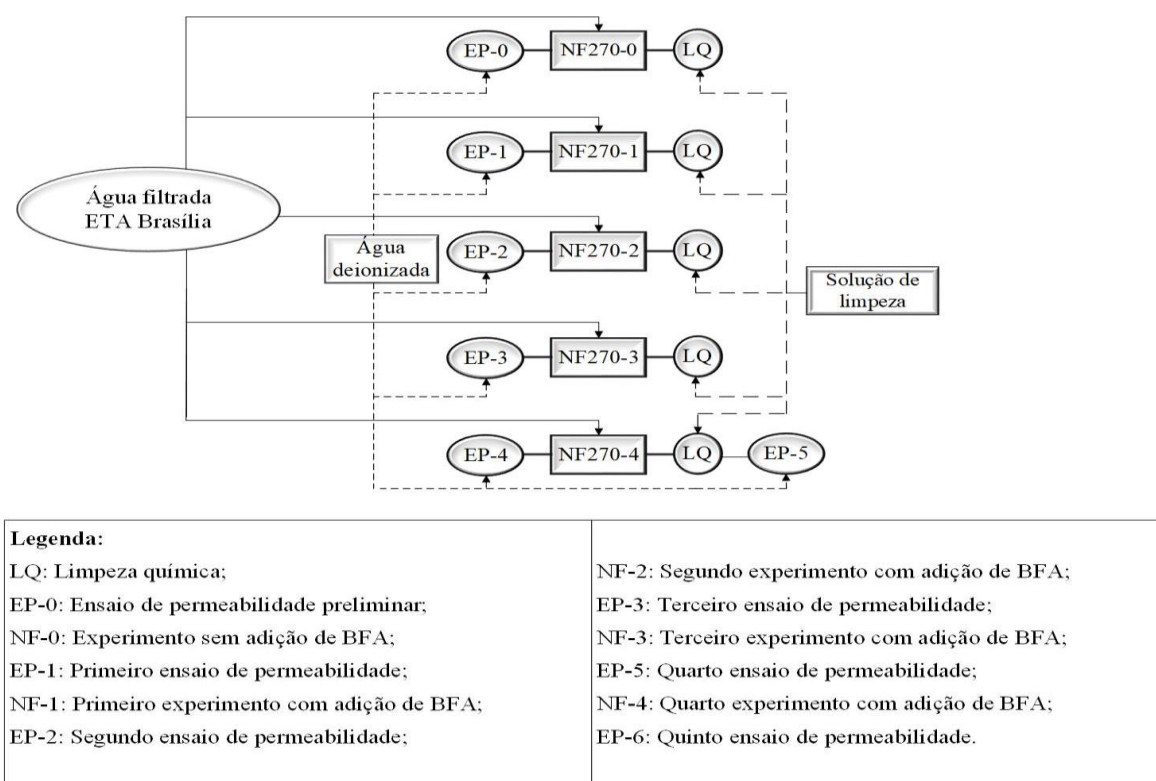


Figura 4.5 – Esquema dos experimentos realizados com a membrana NF270 na rejeição de BFA.

Experimentos de BFA com a membrana NF90 não foram realizados neste trabalho, em virtude de terem sido realizados por Simões (2016) com metodologia similar, mesma instalação piloto e mesma matriz de alimentação.

4.2.2.2 – Experimentos com cilindrospermopsinas (CYN)

Os experimentos de CYN foram realizados com duas membranas e duas matrizes de alimentação. Os experimentos com a membrana NF270 foram conduzidos com as matrizes “água filtrada da ETA Brasília” e “água ultrafiltrada da ETA Lago Norte”, enquanto que os experimentos com a NF90 foram realizados apenas com a matriz de água ultrafiltrada da ETA Lago Norte, conforme esquemas (A), (B) e (C) apresentados na Figura 4.6.

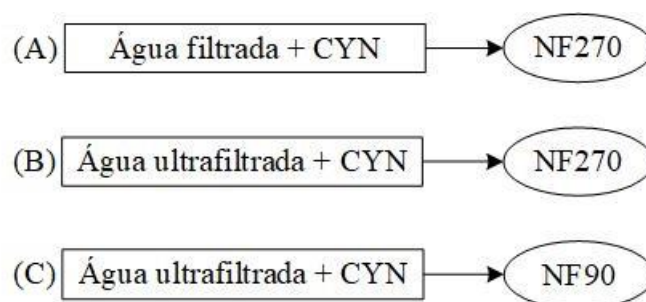
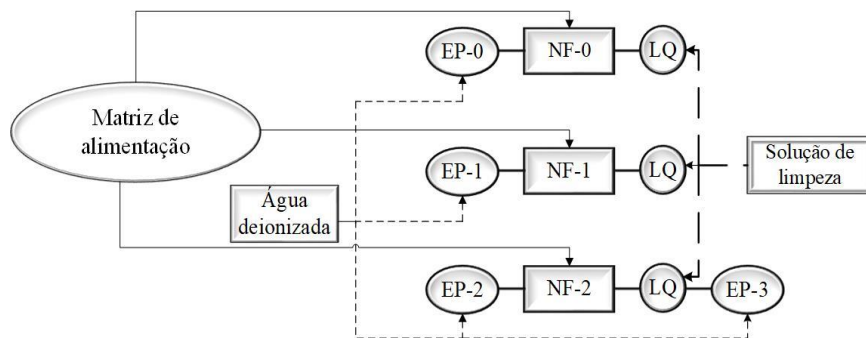


Figura 4.6 – Resumo das combinações matriz-tipo de membrana dos experimentos realizados com CYN.

Para as combinações (A) e (C), apresentadas na Figura 4.6, foram realizados três experimentos, com duração de 48 horas, identificados como NF-0, NF-1, NF-2, onde o termo NF serve tanto para descrever os experimentos da NF270 quanto da NF90 com água filtrada e ultrafiltrada, respectivamente. Já para a configuração (B) só foram realizados dois experimentos NF-0 e NF-1, devido a limitações experimentais. Todos os experimentos intitulados, NF-0, foram executados sem adição de CYN. A Figura 4.7 demonstra o esquema experimental geral seguindo nos experimentos de CYN, independente da campanha.



Legenda:	
LQ: Limpeza química;	NF-1: Primeiro experimento com adição de CYN;
EP-0: Ensaio de permeabilidade preliminar;	EP-2: Segundo ensaio de permeabilidade;
NF-0: Experimento sem adição de CYN;	NF-2: Segundo experimento com adição de CYN;
EP-1: Primeiro ensaio de permeabilidade;	EP-3: Terceiro ensaio de permeabilidade.

Figura 4.7 – Esquema experimental realizado nos experimentos de CYN.

Na metodologia proposta inicialmente, o desenvolvimento experimental de CYN deveria seguir a mesma estrutura utilizada para BFA, utilizando apenas a matriz de água filtrada da ETA Brasília. No entanto, com o início do período chuvoso a ETA Brasília passou a tratar água do ribeirão Bananal (nova captação), deixando de captar água do reservatório Santa Maria, inviabilizando a continuidade dos experimentos devido efeito negativo sobre a qualidade da água filtrada na ETA (elevado teor de sólidos). No início havia expectativa de que o problema de qualidade fosse passageiro, porém houve permanência do uso das águas dos ribeirões no tratamento. No intuito de garantir a retomada dos experimentos fez-se necessário se estabelecer uma estratégia de transporte para trazer água tratada (ultrafiltrada) da nova estação de tratamento do Lago Norte, resultando em alteração da configuração dos experimentos de CYN.

4.2.2.3 – Protocolo geral dos experimentos de nanofiltração

Como visualizado nas Figuras 4.6 e 4.8, anteriormente a cada experimento era realizado um ensaio de permeabilidade com água ultrapura, no intuito de testar a integridade da membrana e os níveis de depósito irreversível. Para a execução dos experimentos com BFA ou CYN, a água de alimentação (AA) era preparada e homogeneizada no tanque da unidade piloto, TQ, utilizando a matriz de alimentação e o contaminante utilizado no respectivo experimento.

Ambas as membranas (NF270 e NF90) eram alimentadas pela AA, ao longo de cada experimento, as duas correntes geradas, concentrado e permeado, retornavam continuamente para o tanque TQ para alimentação da membrana de NF, no intuito de evitar o desperdício de contaminante e água, já que a junção do permeado e concentrado recupera a matriz de alimentação inicial. Ao final de cada experimento era realizada uma limpeza química, utilizando soluções químicas de limpeza. Os protocolos experimentais para determinação da permeabilidade hidráulica e para a limpeza química são detalhados nos itens 4.2.2 e 4.2.3.

A pressão de operação utilizada nos experimentos de BFA e CYN para ambas as membranas foi de 8 bar, escolhida devido os experimentos darem continuidade a linha de pesquisa em escala piloto inicia com o estudo de Simões (2016), que comparou os dados das membranas nanofiltração (NF90 e NF270) com a membrana de osmose inversa (TW30).

Todos os experimentos eram realizados com duração de 48h, durante o qual amostras da água de alimentação (AA), permeado (P) e concentrado (C) eram coletadas e os parâmetros medidos nos seguintes tempos de operação: 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 30, 36 e 48 horas. Após coleta, as amostras eram acondicionadas para refrigeração, no intuito de serem mantidas conservadas até o momento das análises. Para os mesmos tempos de operação os parâmetros operacionais, pressão da água de alimentação, pressão de concentrado, pressão de permeado, vazão da água de alimentação, vazão do concentrado e vazão do permeado eram monitorados e os valores registrados. A pressão era monitorada por meio de manômetros agregados a instalação piloto e a vazão era medida pelo método volumétrico.

A Tabela 4.2 apresenta um resumo dos parâmetros analisados e a frequência de monitoramento para todos os experimentos realizados.

Os parâmetros de qualidade da água monitorados uma vez por experimento, coletados em 2 horas de operação, foram analisados em quatro dos cinco experimentos realizados para BFA, e em todos os experimentos de CYN. Já os parâmetros de bisfenol-A (BFA), cilindrospermopsina (CYN), condutividade, absorbância UV 254nm, sólidos totais dissolvidos (STD), pH e temperatura foram monitorados em todos experimentos e em todas as horas de operação.

Tabela 4.2 – Parâmetros e frequência de monitoramento dos experimentos.

Parâmetro	Frequência
Bisfenol-A	0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 30, 36, 48 horas de operação
Cilindrospermopsina	
Condutividade	
Absorbância UV 254nm	
Sólidos Totais Dissolvidos	
pH	
Temperatura	
Turbidez	
Cloro residual	
Carbono Orgânico Dissolvido	
Carbono Total	
Nitrogênio Total	
Clorofila a	
Coliformes Totais	
<i>Escherichia coli</i>	
Cálcio	
Cloreto	
Dureza Total	
Fluoreto	
Fosfato	
Magnésio	
Nitrato	
Nitrito	
Amônia	
Potássio	
Sódio	
Sulfato	

4.2.2 Protocolo experimental dos ensaios para determinação da permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica pode ser definida como a quantidade de permeado transportado através da membrana por unidade de área por unidade de tempo e por unidade de pressão. A permeabilidade da membrana foi medida pela passagem de água ultrapura através da membrana sob diferentes pressões de alimentação.

A água ultrapura era recalcada do reservatório auxiliar com a ajuda da bomba B (Figura 4.3 e 4.4). A princípio, a bomba era acionada com recirculação total, ou seja, a válvula de ajuste totalmente aberta, e nessa situação a pressão de alimentação era ajustada para 3 bar.

Após estabilização em 3 bar, eram realizadas as medições de vazões de permeado e de concentrado, temperatura e pressão da água de alimentação, do concentrado e do permeado. Posteriormente, a pressão de alimentação do módulo era ajustada para as pressões de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 bar e novas medições de vazão eram realizadas. Os valores de fluxo de permeado eram definidos a partir dos dados levantados nesta etapa.

Uma vez que os ensaios de permeabilidade eram realizados com água ultrapura, a pressão osmótica diferencial era desconsiderada nos cálculos de determinação da pressão transmembrana (Bergman, 2007). Assim, a permeabilidade hidráulica foi determinada por meio do coeficiente angular resultante da equação da reta entre o fluxo de permeado em função da pressão transmembrana.

4.2.3 Protocolo experimental de limpeza química

A limpeza química da membrana era realizada ao final de cada experimento, no intuito de prevenir ou retardar a formação de depósitos, restabelecer as características iniciais de operação, como o fluxo e a permeabilidade e avaliar a reprodutibilidade dos experimentos.

A limpeza química era realizada após a retirada total dos resquícios de concentrado do sistema, que era expulso da membrana com a alimentação do módulo com água deionizada em baixas pressões. Durante a limpeza química água ultrapura e soluções de limpeza eram armazenadas no reservatório auxiliar da instalação piloto (Figura 4.2 e 4.3).

O procedimento de limpeza era realizado conforme recomendação do fabricante (FILMTEC™, 2015a;b) e envolvia uma limpeza alcalina, que atua na remoção do depósito causado por matéria orgânica natural, seguida por limpeza ácida, que visa eliminar os sais de dureza e hidróxidos metálicos. Deste modo, 10 litros de solução de NaOH a 0,1% e pH 12 era bombeado com baixa pressão e vazão, de modo a deslocar a água que se encontra nos vasos de pressão para fora do sistema.

Após o deslocamento da água de processo (quando se obtêm pH 12, idêntico ao da solução alcalina) era iniciada a recirculação da solução de NaOH até a estabilidade da temperatura e pH. Em seguida, o bombeamento era desligado e a membrana deixada de “molho” por 1 hora.

Após o molho, a solução de limpeza alcalina era bombeada com maior velocidade e recirculada no sistema por 45 min com pressão de 4 bar, no intuito de remover o depósito que foi dissolvido na etapa do “molho”. Em seguida, a membrana era enxaguada com água deionizada até que o pH se estabilizasse em valor próximo ao da ultrapura.

Ao final do procedimento da limpeza alcalina, era realizada a limpeza com a solução ácida (10 litros de solução de HCl 0,2%, pH entre 1 e 2), seguindo o mesmo procedimento da limpeza alcalina, exceto o tempo de molho, que era deixado por 30 minutos.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Com o intuito de se avaliar a eficiência das membranas de nanofiltração para produção de água potável, foi realizado o monitoramento de BFA e CYN, bem como de vários parâmetros de qualidade durante os experimentos. Os métodos analíticos utilizados para quantificação destes parâmetros, exceto para CYN e BFA, foram executados conforme recomendações do Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 2012). A Tabela 4.3 apresenta o resumo dos parâmetros monitorados, além dos métodos empregados nas análises.

As análises de BFA e CYN e absorvância UV 254 nm foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB). As análises de monitoramento da NF270 (turbidez, pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos, temperatura) foram realizadas no laboratório da Estação de Tratamento de Água de Brasília (ETA Brasília). Já as análises dos parâmetros de qualidade da água realizados uma vez por experimento (cloro residual, carbono orgânico dissolvido, carbono total, nitrogênio total, clorofila-a, coliformes totais, *Escherichia Coli*, cálcio, cloreto, dureza total, fluoreto, fosfato, magnésio, nitrato, nitrito, amônia, potássio, sódio e sulfato) foram realizadas pelos funcionários do Laboratório Central da Caesb.

Tabela 4.3 – Parâmetros monitorados e métodos utilizados nas análises.

Parâmetro	Instrumento	Método
Bisfenol-A	Sistema de CLAE Shimadzu	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)
Cilindrospermopsina	Leitor de microplacas ELISA	Enzime Linked Immunosorbent Assay (ELISA)
Condutividade	Condutivímetro, Hach (Sension5)	Condutivímetro (2510.B, SM-22*)
Absorbância UV 254nm	Espectrofotômetro Hach/DR5000	Absorção de raios ultravioleta (UV) em 254 nm, com cubeta de quartzo de 10mm (5910.B, SM-22*)
Sólidos Totais Dissolvidos	Condutivímetro, Hach (Sension5)	Condutivímetro
pH	HORIBA	Potenciométrico (4500.B, SM-22*)
	Digimed, modelo DM22 Digimed, modelo DM20	
Turbidez	Hach 2100Q	Nefelométrico (2130.B, , SM-22*)
	Hach, 2100 N	
Temperatura	Termômetro de mercúrio	Visual
Cloro residual	SIBATA	Comparação visual
Carbono Orgânico Dissolvido	Analisador de Carbono e Nitrogênio marca Analytik Jena, modelo Multi N-C 2100 S	Combustão em alta temperatura (5310.B, , SM-22*)
Carbono Total		
Nitrogênio Total		
Clorofila a	Espectrofotômetro UV/Vis marca Perkin Elmer, modelo Lambda 25	Espectrofotométrico com extração por acetona 90% - Monocromático (5540.C, SM-22*)
Coliformes Totais	Sala climatizada a 35 + 0,5 °C, marca Ethik, modelo 421/SLDE	Substrato Enzimático (9223.B, SM-22*)
<i>Escherichia coli</i>		
Cálcio	Cromatógrafo Iônico marca Metrohm modelo 850 Professional IC	Cromatografia iônica (4110, SM-22*)
Cloreto		
Dureza Total		
Fluoreto		
Fosfato		
Magnésio		
Nitrato		
Nitrito		
Amônia		
Potássio		
Sódio		
Sulfato		
*SM-22: Standard Methods, 22ª Edição (APHA, AWWA, WEF, 2012)		

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

A rotina analítica utilizada para análise de BFA foi proposta por Schleicher (2013), e seus principais parâmetros são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros dos métodos de CLAE empregados na quantificação de BFA.

Parâmetro	Condição/Valor
Coluna	RP-18 da marca Hichrom (4 mm diâm. 125 mm comp.)
Pré-coluna	C18 da marca Hichrom
Temperatura do forno	30°C
Fluxo	Isocrático 1 mL/min
Fase Móvel	Água deionizada/Acetonitrila HPLC (60:40) com Ácido Fórmico 0,05% (v/v)
Comprimento UV	280 nm
Volume de injeção	100 µL
Duração da análise	8 minutos

Os padrões para curva de calibração foram preparados em água ultrapura nas concentrações de 12, 15, 25, 50, 100, 300, 500 e 750 µg/L e injetados em triplicata. Obteve-se um ajuste de calibração linear com coeficiente de determinação (R^2) de 0,99, limite de detecção (LD) de 2,5 e de quantificação (LQ) de 12.

Para quantificação da CYN o método usado foi o teste imunológico competitivo enzimático ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay), que atua com base na competição entre o conjugado de enzima peroxidase de rábano (HRP) e a toxina na amostra, CYN, para sítios de ligação específicos nos micropoços da placa revestidos com anticorpos (Roitt, 1984).

O teste ELISA, utilizado neste trabalho, da marca Abraxis, inclui os seguintes padrões para curva de calibração: 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0 µg/L. O ajuste de calibração linear obtido apresentou coeficientes de determinação (R^2) na média de 0,99. Os resultados do teste foram medidos por leitura de absorbância das amostras e dos calibradores utilizando-se um leitor de microplacas ELISA, da marca BIO-RAD, iMarkTM. Apesar de apresentar alto custo de aquisição, o teste ELISA possui baixo limite de detecção (0,04 µg/L) e gera resultados em menor tempo analítico, dispensando processos de extração e concentração para sua utilização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos de bisfenol-A (BFA) foram realizados com a matriz de “água filtrada da ETA Brasília” e membrana de nanofiltração, NF270. Os experimentos de cilindrospermopsina (CYN) foram realizados com matriz de “água filtrada da ETA Brasília” e membrana NF270, e matriz de “água ultrafiltrada da ETA Lago Norte” e membranas NF270 e NF90.

Os resultados e discussão relativos aos experimentos com BFA e CYN são apresentados separadamente. Sendo assim, para cada contaminante (BFA e CYN) é apresentado um item dividido em quatro subitens: caracterização da matriz de alimentação; avaliação dos parâmetros operacionais; rejeição do contaminante; e desempenho da membrana quanto aos parâmetros de qualidade da água. Ao final, é apresentado o resumo comparativo entre os resultados de BFA e CYN.

5.1 EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO COM BISFENOL-A

5.1.1 Caracterização da matriz de alimentação utilizada nos experimentos com bisfenol-a

Como já mencionado, o tratamento realizado na ETA Brasília é do tipo convencional, composto pelas etapas de coagulação, floculação, flotação, filtração e desinfecção. Durante os experimentos com BFA a água bruta que alimentava a ETA era proveniente do Ribeirão Torto e reservatório Santa Maria. O Ribeirão apresenta boa qualidade no período de estiagem, enquanto que o reservatório Santa Maria, encontra-se situado em área protegida do Parque Nacional de Brasília, apresenta boa qualidade ao longo do ano. A proporção da água de cada fonte variava em função da qualidade e disponibilidade hídrica de cada manancial e também das condições operacionais do tratamento.

A matriz de alimentação utilizada foi água proveniente dos filtros da ETA Brasília enriquecida com BFA. Importante ressaltar que como os filtros eram a penúltima etapa do tratamento da estação, sendo a última a desinfecção (cloração), a alimentação das membranas de NF era realizada com objetivo de preservar as membranas que não são

resistentes ao cloro (FILMTEC™, 2015 a, b). A Tabela 5.1 resume a caracterização da água filtrada da ETA Brasília enriquecida com BFA.

Tabela 5.1 – Caracterização físico-químicos e microbiológicos da matriz de alimentação (água filtrada ETA Brasília enriquecida com BFA) usada nos experimentos com a NF270.

Parâmetro	Número de dados	Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão
Turbidez (uT)	5	0,4	0,6	0,2	0,2
pH	55	6,6	7,2	6,3	0,2
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	55	6,3	9,5	4,6	1,0
Carbono Orgânico Dissolvido (mg/L)	4	6,5	21,7	0,5	10,2
Clorofila-a (mg/L)	4	0,5	1,1	0,0	0,5
<i>Escherichia coli</i> NMP/100 mL	4	1,0	1,0	<1	0,0
Coliformes Totais NMP/100 mL	4	72,9	191,8	13,4	-
Condutividade (µS/cm)	55	13,9	17,5	11,6	1,8
Dureza total (mg/L)	4	4,2	5,5	3,4	0,9
Fluoreto (mg/L)	4	0,2	0,2	0,0	0,0
Fosfato (mg/L)	4	0,1	0,1	0,0	0,0
Magnésio (mg/L)	4	0,2	0,2	0,1	0,0
Cloreto (mg/L)	4	1,8	2,3	1,6	0,3
Cálcio (mg/L)	4	1,4	1,9	1,1	0,3
Potássio (mg/L)	4	0,1	0,1	0,1	0,0
Sódio (mg/L)	4	0,7	0,9	0,7	0,1
Sulfato (mg/L)	4	0,3	0,4	0,2	0,1

Observa-se na Tabela 5.1 que o valor médio de turbidez ($0,4 \pm 0,2$ uT) das amostras analisadas atende a Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), que estabelece valor máximo permitido de 0,5 uT para filtração rápida. Os parâmetros fluoreto, cloreto, dureza, sódio, sulfato também se apresentaram abaixo do valor máximo permitido pela portaria de potabilidade (BRASIL, 2011).

Quanto a compatibilidade da qualidade da água com a alimentação de membranas de NF, a literatura relata experimentos nos quais a matriz de alimentação era de qualidade inferior, como nos estudos em que a NF e/ou a OI são aplicadas à remoção de microcontaminantes em efluentes de tratamento de esgoto em nível secundário (Zielinska *et al.*, 2016; Cartagena *et al.*, 2013; Bellona *et al.*, 2010).

Comerton *et al.* (2009) realizou os experimentos com a NF270, utilizando como matriz a água do lago Ontário filtrada (5 µm) com valores médios de condutividade de 248 µS/cm, sólidos dissolvidos totais de 160 mg/L, cálcio de 41 mg/L, magnésio de 9,6 mg/L, sódio de 14,4 mg/L e carbono orgânico dissolvido de 2,0 mg/L. Ao comparar a matriz utilizada pelos autores com a do presente trabalho, percebe-se que as concentrações de sólidos dissolvidos totais e demais íons (cálcio, magnésio e sódio) foram muito superiores às observadas na água de alimentação deste trabalho. No entanto, a matéria orgânica, expressa como carbono orgânico dissolvido (COD), encontrada na matriz de água de alimentação do presente trabalho apresenta valor médio praticamente três vezes superior à matriz de água do lago Ontário usada por Comerton e colaboradores. O valor de COD elevado na água de alimentação do presente trabalho pode ter sido influenciado pela presença de matéria orgânica natural (MON) e pela alta concentração de BFA.

Simões (2016) trabalhou com a mesma matriz de alimentação que a do presente trabalho, água filtrada da ETA Brasília, constatando que as características da água não variaram substancialmente entre os anos de 2015 a 2017. De acordo com o autor, o baixo teor de sais na matriz de água filtrada é devido os baixos valores encontrados na água bruta, já que a remoção de íons pelo tratamento convencional é desprezível. Enquanto que, a presença de clorofila-a na matriz pode ser explicada pelo fato de que a água bruta utilizada pela ETA Brasília conter parcela de água proveniente do reservatório Santa Maria, que por ser um ambiente lêntico apresenta como parte de sua biota, microalgas.

5.1.2 Avaliação dos parâmetros operacionais nos experimentos com BFA

Os parâmetros operacionais, pressão de alimentação, pressão de permeado, pressão de concentrado, vazão de concentrado e de permeado foram medidos durante cada experimento, já os parâmetros, fluxo de permeado e pressão transmembrana, foram calculados a partir dos parâmetros medidos. Vale lembrar que a pressão de alimentação

aplicada em todos os experimentos foi entorno de 8 bar, dentro do limite MÁXIMO especificado pelo fabricante de 41 bar (FILMTEC™, 2015b), e que anteriormente a cada experimento eram realizados ensaios de permeabilidade e ao final, limpeza química.

5.1.2.1 Pressões monitoradas

A Figura 5.1 apresenta o comportamento das pressões trabalhadas durante os experimentos com água enriquecida com BFA, empregando a membrana NF270.

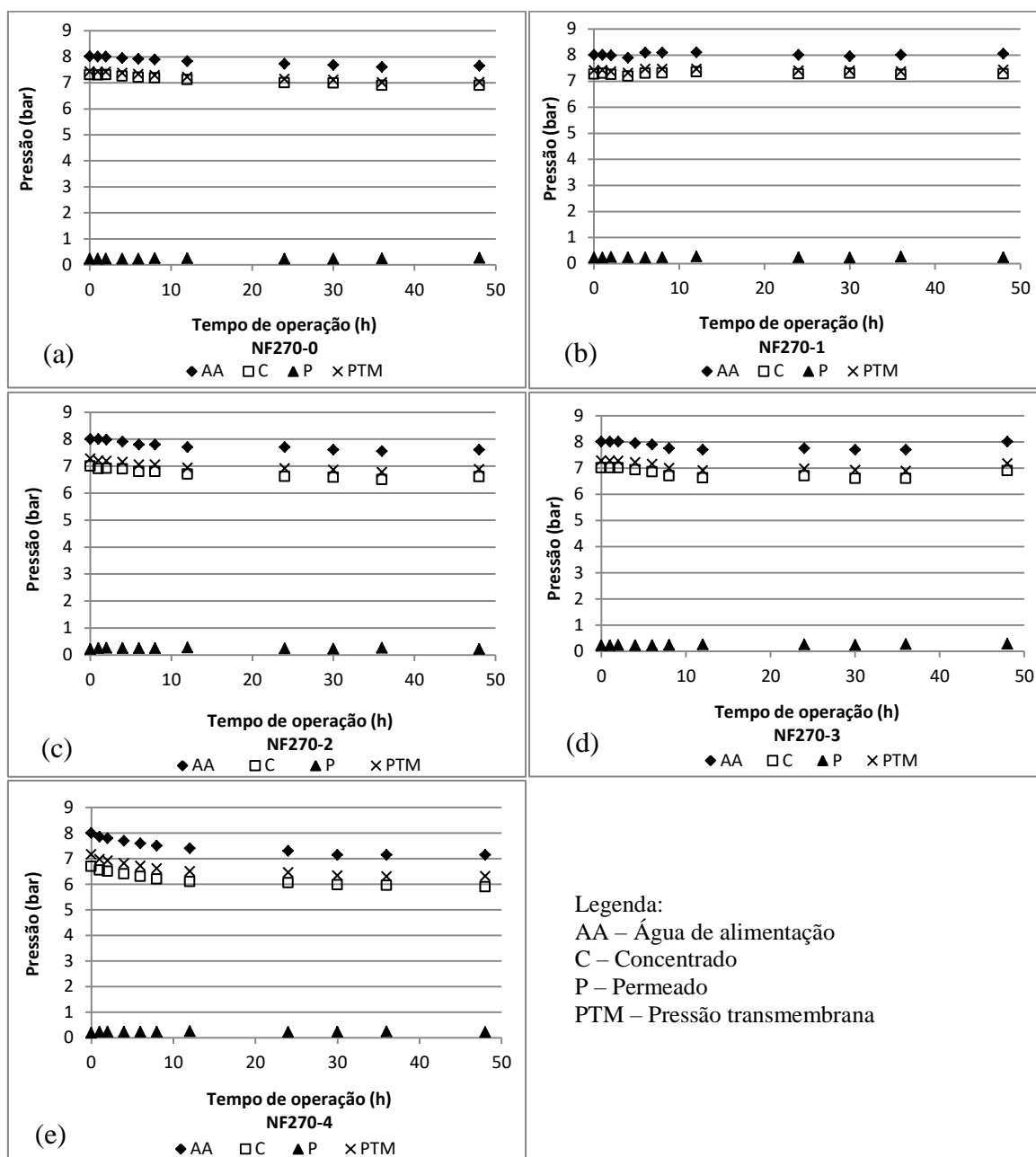


Figura 5.1 – Pressões de alimentação, concentrado, permeado e pressão transmembrana ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.

O comportamento das pressões avaliadas ao longo do tempo de operação mostrou decaimento em torno de 5 a 10% para todos os experimentos, exceto o experimento NF270-1 em que as pressões se mantiveram mais constantes.

A Figura 5.2 apresenta as variações das pressões de alimentação, concentrado, permeado e transmembrana utilizando gráficos tipo *boxplot*. Os gráficos apresentaram-se assimétricos, indicando que houve variação entre os dados monitorados em cada experimento. Entre os experimentos, observa-se que o experimento NF270-4 foi o que apresentou maior dispersão dos dados e as menores pressões de alimentação, de concentrado e pressão transmembrana, enquanto o experimento NF270-1 apresentou menor dispersão e maiores valores de pressão.

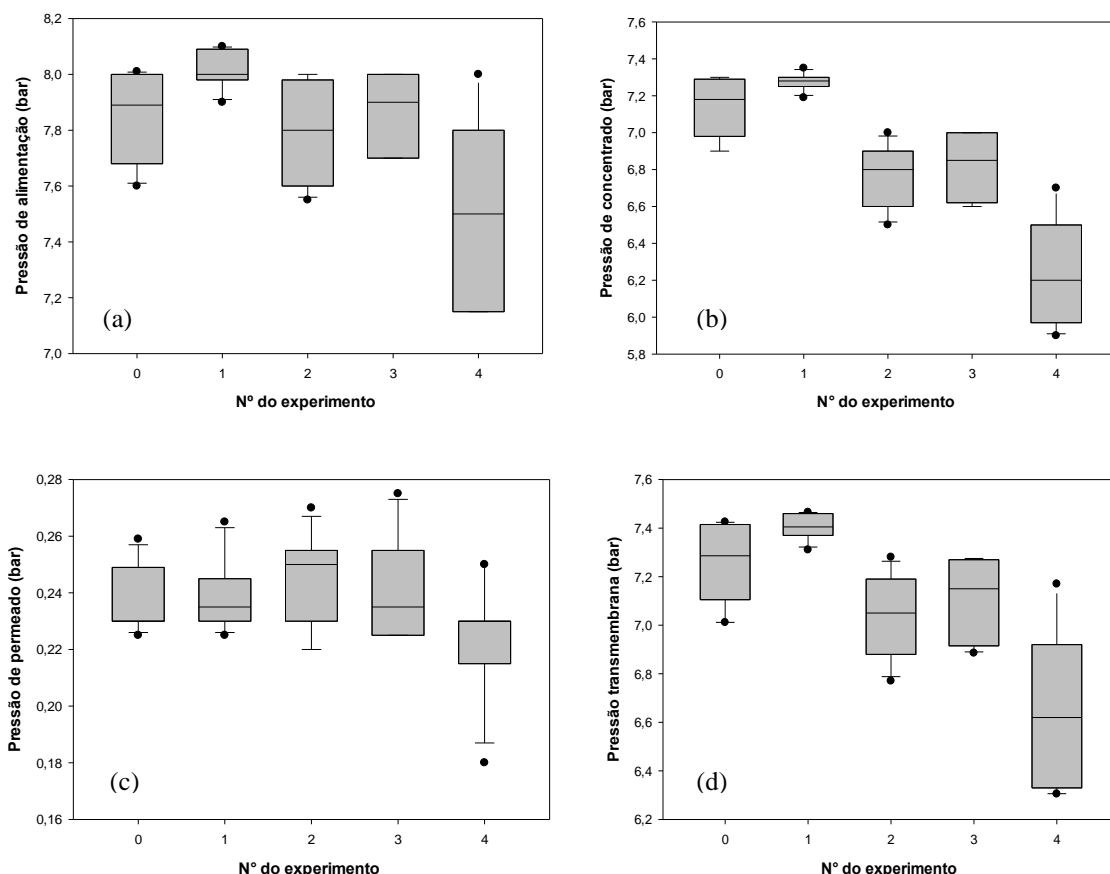


Figura 5.2 – (a) Pressão de alimentação, (b) pressão de concentrado, (c) pressão de permeado e (d) pressão transmembrana por meio de gráficos *boxplot* referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.

As variações observadas entre os experimentos apresentaram diferenças de 6,3% para pressão de alimentação, de 15% para pressão de concentrado, de 15% para permeado e de

11% para transmembra. Tais variações observadas podem estar relacionadas à varios fatores, como vazamentos nas válvulas de amostragem, erro de leitura, calibração dos manômetros e bomba de alimentação. Simões (2016) utilizando mesma membrana, mesma matriz e mesma pressão de trabalho que neste trabalho observou variação entre os experimentos de BFA em torno de 7% para pressão de concentrado. Tanto no trabalho de Simões (2016) quanto neste trabalho a redução da pressão de concentrado pode ser interpretada como sendo efeito do processo de depósito.

No intuito de avaliar à eficiência das limpezas químicas e a ocorrência de depósito irreversível na membrana, entre cada experimento, foram realizados ensaios de permeabilidade após às limpezas. A Figura 5.3 apresenta o comportamento do fluxo de permeado normalizado à 25°C em função pressão transmembrana nos ensaios de permeabilidade, enquanto a Tabela 5.2 apresenta a permeabilidade hidráulica, bem como as equações da reta e o coeficiente de correlação gerados.

É sabido que a permeabilidade hidráulica varia em função do fluxo de permeado e da pressão aplicada, tamanho de poro, efeito de compactação da camada polimerização e níveis de depósito da membrana, já que quando a membrana encontra-se com depósito, os poros podem estar bloqueados pelo depósito. Observa-se na Figura 5.3 e Tabela 5.2 que a permeabilidade hidráulica referente aos ensaios de permeabilidade apresentou-se inferior para os ensaios 0 e 1, o que pode ser explicado pelo fato da bomba de alimentação não estar em boas condições, revelando defeito que foi detectado e acarretou em sua substituição após o ensaio 1.

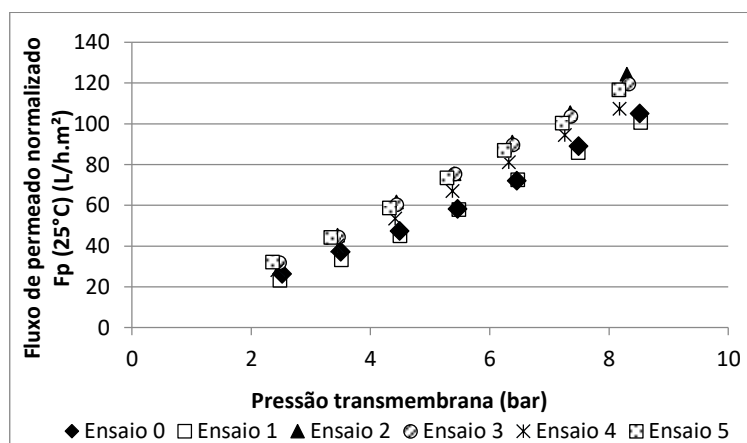


Figura 5.3 – Ensaios de permeabilidade realizados antes e após os experimentos com BFA e membrana NF270.

Tabela 5.2 – Equação da reta, coeficiente de correlação linear e a permeabilidade hidráulica para os ensaios de BFA com a membrana NF270.

Ensaio	Equação da reta	Coefficiente de determinação (R ²)	Permeabilidade hidráulica (L/h.m ² .bar)	Média±desvio padrão
Ensaio 0	y = 13,055x - 9,4734	R ² = 0,991	13,1	13,0±0,03
Ensaio 1	y = 13,015x - 11,726	R ² = 0,997	13,0	
Ensaio 2	y = 15,917x - 9,7091	R ² = 0,999	15,9	14,9±0,83
Ensaio 3	y = 15,033x - 6,3923	R ² = 0,999	15,0	
Ensaio 4	y = 13,963x - 7,2053	R ² = 0,999	13,9	
Ensaio 5	y = 14,515x - 3,3688	R ² = 0,998	14,5	

O ajuste das equações lineares foi adequado, apresentando valores de R² acima de 0,99 para todos os ensaios realizados. Em trabalho de Bueno (2013) a membrana NF270 apresentou permeabilidade hidráulica média de 19,38 L/h.m².bar, superior ao do presente trabalho, já Tu *et al.* (2011) para a mesma membrana observaram um valor de 14 L/h.m².bar, que se apresenta equivalente ao valor encontrado neste trabalho. De acordo com os trabalhos de Nghiem *et al.* (2010), Vogel *et al.* (2010) e Mondal e Wickramasinghe (2008) a permeabilidade hidráulica da membrana NF270 em água pura é de 13,5 L/h.m².bar, sendo assim, entende-se que a permeabilidade média obtida nos ensaios de BFA estão de acordo com os valores descritos na literatura, indicando que a membrana apresentava condições intactas, sem a presença de depósitos irreversíveis. Finalmente cabe destacar que os valores obtidos são compatíveis com o especificado pelo fabricante, valores na faixa de 8,55 a 13,90 L/h.m².bar (FILMTEC™ (2015b)).

Cabe destacar que, em função da duração e número de experimentos, bem como da qualidade da matriz de alimentação, não era de se esperar a ocorrência expressiva de depósito irreversível. Desse modo, a tendência de decaimento observada na permeabilidade para os ensaios 3, 4 e 5 pode estar associada a baixos níveis de depósito irreversível remanentes à limpeza química, à troca da bomba de alimentação e a imprecisão das leituras de pressão e vazão.

5.1.2.2 Fluxo de permeado e recuperação

Na Figura 5.4 são apresentados os valores do fluxo de permeado monitorados ao longo dos experimentos de BFA e o fluxo específico calculado a partir da razão entre o fluxo de

permeado e pressão transmembrana. A pressão de alimentação aplicada nos experimentos foi próxima de 8 bar.

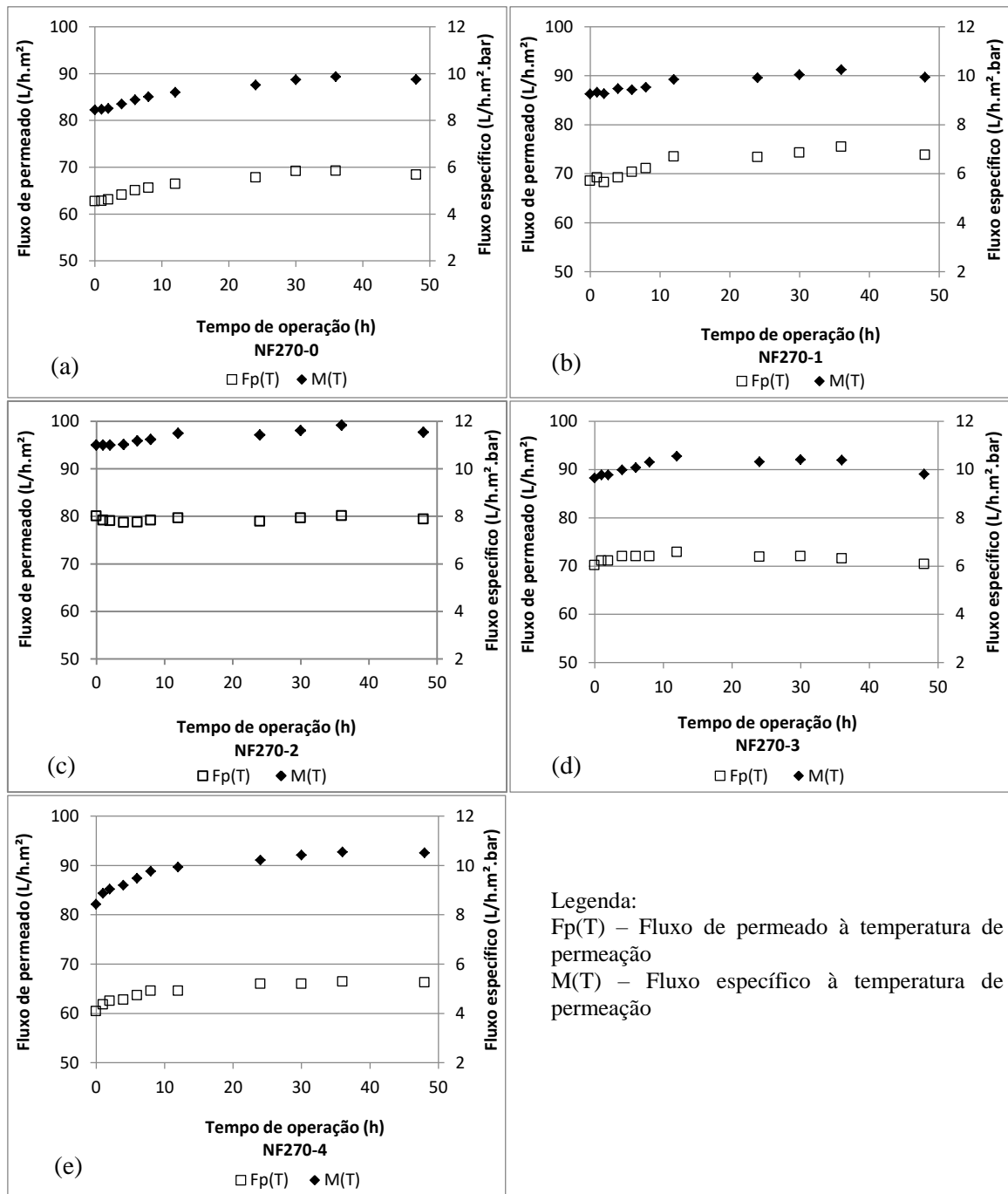


Figura 5.4 – Fluxo de permeado e fluxo específico ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.

O fluxo de permeado e o fluxo específico apresentaram aumento ao longo do tempo de operação, principalmente nas horas iniciais, tornando-se mais estáveis a partir das 12 horas de operação, com exceção dos experimentos NF270-2 e NF270-3, que mantiveram fluxo

de permeado praticamente constante ao longo do tempo. A Figura 5.5 apresenta as variações do fluxo de permeado e fluxo específico utilizando gráficos tipo *boxplot*.

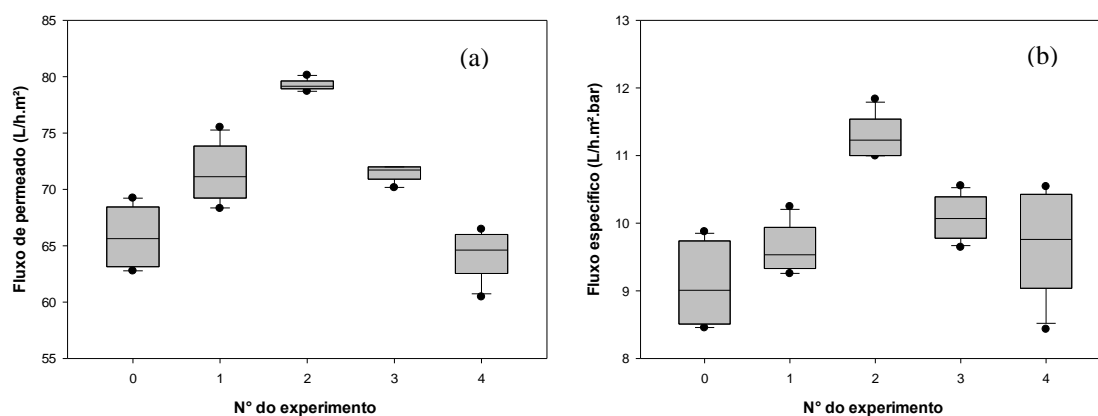


Figura 5.5 – (a) Fluxo de permeado e (b) fluxo específico por meio de gráfico *boxplot* referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.

A dispersão entre os dados de cada experimento pode ser observada pela assimetria dos diagramas, o que reforça a variação dos dados monitorados ao longo do tempo de operação. A variação do fluxo de permeado e do fluxo específico entre os experimentos é consistente com o comportamento observado nos ensaios de permeabilidade realizados antes de cada experimento.

No estudo realizado por Yüksel *et al.* (2013), utilizando a membrana NF270 para rejeição de BFA em matriz de água ultrapura, o fluxo de permeado ao longo do tempo de operação, 6,5 horas, apresentou aumento em torno de 10% nas horas iniciais, tornando-se estável a partir das 4 horas de filtração. O valor médio do fluxo de permeado relatado pelos autores foi de 121 L/h.m², aplicando pressão de alimentação de 10 bar, gerando fluxo específico de 12 L/h.m².bar, que se apresenta pouco superior ao obtido neste trabalho. A diferença pode ser atribuída a vários fatores: variedade entre as matrizes de alimentação utilizadas nos dois trabalhos; estado de uso das membranas; diferença de tempo de operação; e escalas utilizadas, pois Yüksel *et al.* (2013) operaram em escala de bancada, enquanto que neste trabalho os experimentos foram operados em escala piloto.

Nghiem *et al.* (2008) trabalhando com condições similares a este trabalho (presença de matéria orgânica e mesma membrana) observaram que nas primeiras 8 horas de operação o fluxo diminuiu drasticamente, e ao fim das 18 horas de operação o fluxo de permeado reduziu 69%. Os pesquisadores interpretaram a queda de fluxo do estágio inicial como

sendo causada por depósito, decorrente da adsorção de ácidos húmicos à superfície da membrana. Comportamentos similares de queda no fluxo de permeado foram observados nos trabalhos de Zielinska *et al.* (2016), Mo *et al.* (2015), Vogel *et al.* (2010), Ben-David *et al.* (2010).

Ao utilizarem membrana de nanofiltração modificada em laboratório, Bolong *et al.* (2010), obtiveram fluxo de específico médio foi de 10,9 L/h.m².bar, empregando matriz de água deionizada, enquanto que no presente trabalho o fluxo de específico médio foi de 10 L/h.m².bar, utilizando matriz de alimentação contendo MON. Comparando o fluxo obtido no presente trabalho com o obtido por Bolong *et al.* (2010), verifica-se uma diferença de cerca de 10%, o que pode ser explicado pelo fato destes autores terem utilizado água deionizada como matriz.

Comerton *et al.* (2008) ao utilizarem matrizes de alimentação de água do lago Ontário filtrada à 5µm e de efluente de biorreator de membrana obtiveram fluxo específico de 10,4 e 9,7 L/h.m².bar, respectivamente, o que reforça que a qualidade de água da matriz influencia na variação do fluxo.

Simões (2016) ao realizar experimentos de rejeição de BFA utilizando condições similares de operação, mesma membrana, matriz de alimentação e pressão, obteve fluxo de permeado médio aproximadamente 80% inferior ao deste trabalho. De acordo com o autor, o baixo desempenho observado se deve ao fato de que o módulo já havia sido utilizado anteriormente e já apresentava elevados níveis de depósito irreversível. De acordo com o manual do fabricante, o fluxo de permeado da membrana NF270 varia entre 41 e 66,7 L/h.m², para pressões de operação de 4,8 bar, conferindo fluxos específicos entre 8,5 e 14 L/h.m².bar (FILMTEC™, 2015b). Tendo que o fluxo específico mínimo e máximo obtido neste trabalho foram de 9 e 11,4 L/h.m².bar, respectivamente, e que o fluxo não apresentou reduções importantes como no trabalho de Simões (2016), entende-se que o uso de membrana nova neste trabalho contribuiu para que as variações observadas permanecessem dentro da faixa esperada pelo fabricante.

A Figura 5.6 demonstra que a taxa de recuperação variou entre os experimentos, mantendo-se na faixa de 40 a 50%. Enquanto que a Figura 5.7 demonstra que as variações da

recuperação são diretamente proporcionais as do fluxo de permeado, já que quanto maior o fluxo de permeado maior a taxa de recuperação.

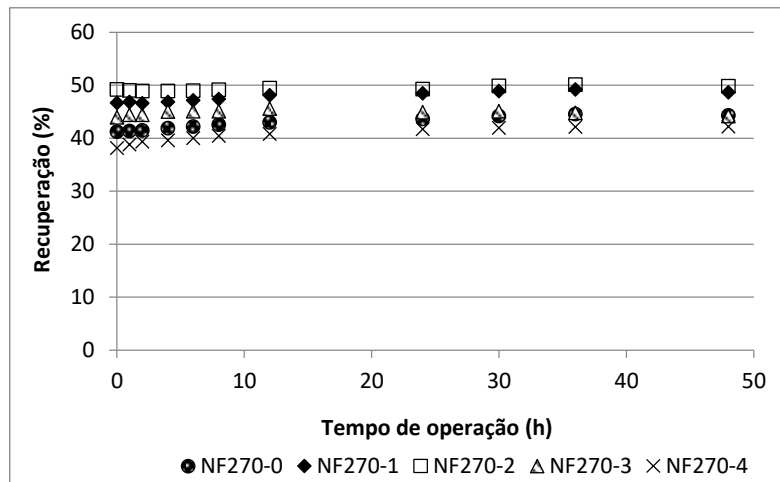


Figura 5.6 – Recuperação ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.

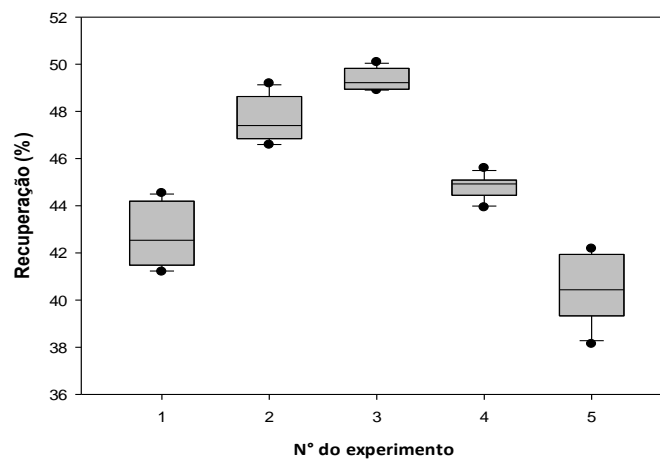


Figura 5.7 – Recuperação por meio de gráfico *boxplot* referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.

Aguiar (2015) obteve recuperação máxima de 60% pela membrana NF270, que comparada à recuperação máxima deste trabalho apresenta-se superior (15%), o que pode estar relacionado à maior pressão de alimentação (10 bar) empregada. A elevada recuperação observada nos dois trabalhos é resultado da opção por operar o sistema com pressões elevadas. Aguiar (2015) ainda verificou que a rejeição de soluto apresentou-se inversamente proporcional a recuperação. De acordo com Schleicher (2013) o aumento da recuperação tem efeito negativo sobre a rejeição, apresentando comportamento inverso entre a rejeição de solutos e a recuperação do sistema.

5.1.3 Rejeição de bisfenol-A

A Figura 5.8 apresenta a rejeição de BFA pela membrana NF270, utilizando a água filtrada da ETA Brasília como matriz de alimentação, enquanto a Figura 5.9 apresenta a variação dos dados observados para as rejeições de cada experimento por meio de gráficos *boxplot*.

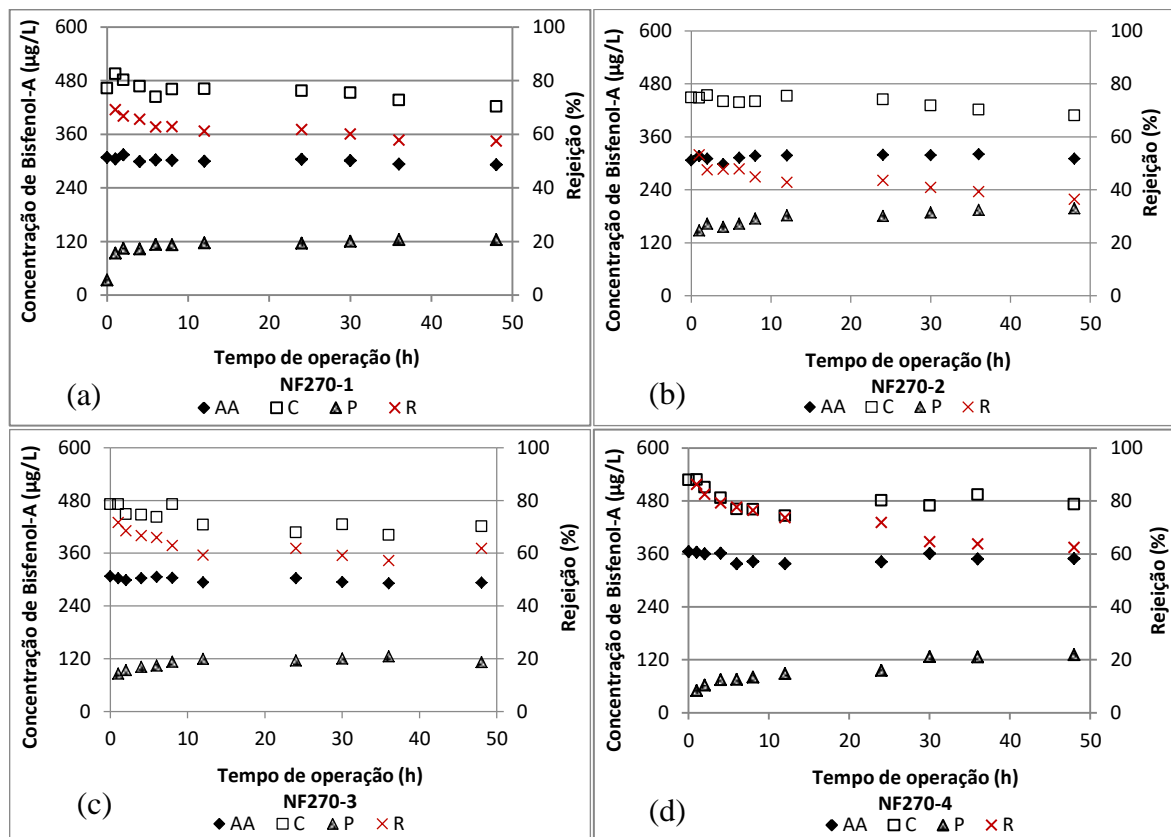


Figura 5.8 – Rejeição de BFA ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.

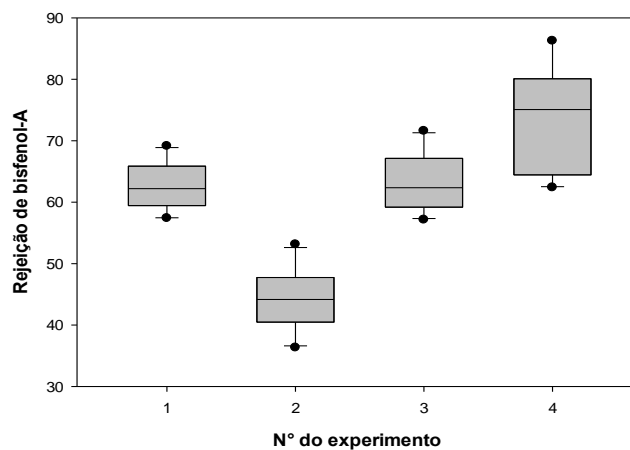


Figura 5.9 – Rejeição por meio de gráfico *boxplot* referente aos experimentos com BFA e membrana NF270.

O comportamento de rejeição de BFA ao longo do tempo de operação foi similar entre os experimentos, manifestando decaimento mais acentuado nas horas iniciais, tornando-se mais estável a partir das 12 horas de operação. Quanto a variação observadas nos gráficos *boxplot*, os experimentos NF270-1 e NF270-3 foram os que apresentaram rejeição com maior similaridade, diferença de 1,5%, enquanto o segundo experimento, NF270-2, apresentou rejeição inferior às demais, apresentando uma diferença de 40% em relação ao último experimento realizado NF270-4, que exibiu maior rejeição e maior dispersão dos dados.

A Tabela 5.3 apresenta a comparação entre a rejeição e o fluxo de permeado entre os experimentos realizados, observa-se que a rejeição é inversamente proporcional ao fluxo, já que o experimento NF270-2 apresentou a menor rejeição e o maior fluxo de permeado entre os experimentos, e o experimento NF270-4 apresentou a maior rejeição e o menor fluxo de permeado.

Tabela 5.3 – Mediana e coeficiente de variação da rejeição de BFA e fluxo de permeado entre os experimentos com BFA e membrana NF270.

Experimento	Rejeição (%)	Fluxo de permeado (L/h.m ²)
NF270-1	62,2	71,1
NF270-2	44,2	79,2
NF270-3	62,4	71,9
NF270-4	75,1	64,6

A redução do fluxo de permeado pode ter sido causada pelo depósito da membrana, influenciado pela camada de polarização de concentração. Sendo assim, supõe-se que a torta de depósito, além de atuar na redução do fluxo de permeado, pode funcionar como uma barreira entre o BFA e a superfície da membrana, impedindo o deslocamento de BFA para a corrente do permeado e, conseqüentemente, aumentando a eficiência de rejeição. Tal explicação está associada à taxa de transporte convectivo do soluto da solução a superfície da membrana.

Neste trabalho, a adsorção de BFA na superfície da membrana foi observada a partir do comportamento das concentrações de BFA nas correntes de permeado ao longo de cada experimento, pois nota-se que exibiram certo aumento no decorrer das 48 horas de

operação, apresentando acentuado aumento durante as primeiras 12 h. Yuksel *et al.* (2013) e Nghiem *et al.* (2008) também observaram baixa concentração de BFA no permeado nas primeiras horas de seus experimentos e atribuíram a baixa concentração inicial à adsorção deste composto à membrana, já que a NF270 é uma membrana de nanofiltração menos restritiva com tamanho de poro ligeiramente maior do que a largura e altura molecular do BFA.

Zhang *et al.* (2006), também observaram que 40% do total de BFA foi absorvido pela membrana durante a filtração. No entanto, ao substituir a solução de BFA por água, cerca de 30% da quantidade de BFA adsorvida foi fracionada para o permeado após filtrar um volume de 200 mL. De acordo com os autores, estes resultados sugerem que as ligações BFA-poliâmida não são muito fortes, podendo ser de natureza reversível, tais como interações químicas (ligação de hidrogênio) e físicas (interações hidrofóbicas), descartando a possibilidade de ser uma interação irreversível, tais como as ligações químicas fortes (polimerização).

A rejeição de BFA no presente trabalho variou de 47 a 76%, enquanto que os trabalhos de Nghiem *et al.* (2008), Zhang *et al.* (2006) e Yuksel *et al.* (2013) apresentaram mínima de 28, 45 e 80%, e máxima de 55, 99 e 83%, respectivamente. Sabe-se que a diminuição na rejeição *versus* aumento de BFA no permeado ao longo dos experimentos foi comum a todos esses trabalhos, sugerindo que a adsorção de traços orgânicos à superfície da membrana pode resultar em uma menor rejeição, devido ao transporte difusivo do soluto através da camada ativa das membranas para o permeado, estando associado com o aumento da concentração na camada limite.

A adsorção de BFA favorecida pelo elevado coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{OW}$: 3,4) da molécula de BFA, que o confere alta hidrofobicidade à molécula. Neste trabalho, apesar da membrana NF270 ser mais hidrofílica (ângulo de contato de 23,4) a adsorção de BFA em sua superfície pode ter ocorrido devido influência do depósito hidrofóbico aderido na superfície da membrana. Nghiem *et al.* (2008) observaram que a camada de depósito orgânico aderido à superfície da membrana NF270 era bastante hidrofóbica, favorecendo a adsorção do BFA na superfície da membrana, devido ao fato do composto também poder se aderir à camada de depósito.

É sabido que a rejeição de BFA por membranas de nanofiltração pode estar relacionada a diversos mecanismos de remoção. Quanto ao mecanismo de carga, acredita-se que neste trabalho as interações iônicas entre o BFA (pKa: 9,6 a 10,2) e a membrana foram baixas, já que na faixa de pH mantida nos experimentos, de 6,30 a 7,20, o BFA não se encontra ionizado. Nghiem e Schafer (2005), mostraram que a elevação do pH de 6 para 11 proporcionou melhora na rejeição de BFA em 53%. Schleicher (2013) também observou aumento de 20% na rejeição de BFA ao elevarem o pH de 6,5 para 10,5. A elevação do pH proporciona melhora na rejeição devido a molécula de BFA se apresentar carregada negativamente em valores de pH maiores que o pKa da molécula (10,2), favorecendo à atuação do mecanismo de repulsão eletrostática (carga) entre o contaminante e a superfície da membrana.

Quanto ao mecanismo de exclusão de tamanho, o depósito causado pela presença de MON e íons na matriz de água filtrada utilizada neste trabalho, pode ter favorecido o mecanismo de exclusão de tamanho, aumentando a rejeição de BFA. Comerton *et al.* (2008) observaram aumento de 87% na rejeição de BFA ao utilizarem matriz de efluente de biorreator de membrana ao invés de matriz de água deionizada. A melhora na rejeição em função da matriz de alimentação foi relatada também pelos autores Zhang *et al.* (2006), Bolong *et al.* (2010) e Zielinska *et al.* (2016).

O depósito pode atuar na redução da recuperação, no estreitamento dos poros, na adsorção de solutos e espessura da camada ativada das membranas, além disso, o BFA pode ter se associado a grupos funcionais presentes no depósito, formando complexos macromoleculares de maior tamanho, favorecendo a rejeição. Apesar da membrana NF270 apresentar MMC (300 g/mol) pouco superior à massa molar do BFA (228 g/mol) o mecanismo de exclusão de tamanho foi observado neste trabalho e em diversos outros (Mo *et al.*, 2015; Yangali-Quintanilla *et al.*, 2010; Nghiem e Schäfer, 2005; Nghiem *et al.*, 2008; Escalona *et al.*, 2014).

5.1.4 Desempenho da NF270 quanto aos parâmetros de qualidade de água

Os parâmetros de qualidade pH, condutividade elétrica, sólidos dissolvidos totais (SDT) absorvância medida no comprimento de onda 254 nm (ABS UV₂₅₄) foram monitorados durante todos os experimentos de BFA. Ao longo das 48 horas de cada experimento foram

medidos nos tempos (0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 30, 36 e 48 horas), mesma frequência estabelecida para as coletas de BFA e medição dos parâmetros operacionais, já mostrados.

A Figura 5.10 representa as médias dos valores de pH encontrados nos experimentos NF270-0, NF270-1, NF270-2, NF270-3 e NF270-4 para as correntes de água de alimentação, concentrado e permeado.

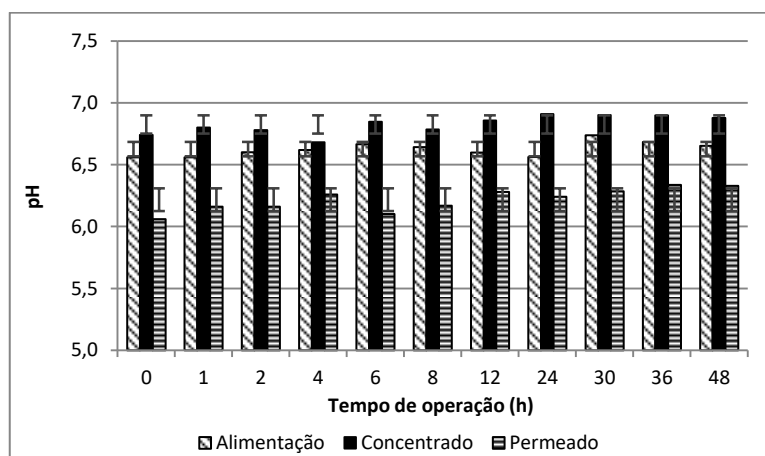


Figura 5.10 – Média dos resultados das análises de pH realizados ao longo do tempo de operação nos experimentos com BFA e membrana NF270.

Observa-se que os valores médios de pH apresentaram variação entre as correntes de alimentação, concentrado e permeado. Os valores de concentrado permaneceram-se maior que os de alimentação ao longo do tempo, enquanto que os valores de permeado estiveram-se abaixo das demais correntes. Tal comportamento é resultado da rejeição de íons responsáveis pela alcalinidade.

A Figura 5.11 revela que não foram observadas variações significativas nos resultados de condutividade tanto ao longo do tempo de operação quanto entre os experimentos.

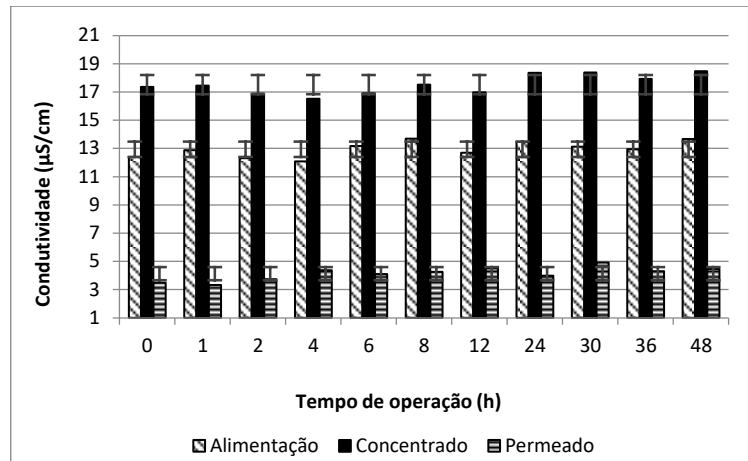


Figura 5.11 – Média dos resultados das análises de condutividade realizadas durante os experimentos com BFA e membrana NF270.

Os valores médios e desvio padrão obtidos para as correntes de alimentação, concentrado e permeado foram de $12,94 \pm 1,77$; $17,53 \pm 1,92$ e $4,12 \pm 1,59$, respectivamente. Sabe-se que a condutividade elétrica é uma medida indireta da quantidade de íons na água, sendo assim, infere-se que a água de alimentação utilizada neste trabalho apresentava pouca quantidade de íons. A rejeição média de condutividade pela membrana NF270 foi de 68%.

A Figura 5.12 apresenta o resultado do monitoramento de absorbância medida no comprimento de onda 254 nm (ABS UV254) realizado ao longo dos experimentos de BFA. Este parâmetro estima de maneira indireta o conteúdo de matéria orgânica natural (MON) na água de alimentação, permeado e concentrado.

Observa-se que os dois primeiros experimentos apresentaram maiores oscilações durante o tempo de operação quando comparados aos demais experimentos. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que nos dois primeiros experimentos, NF270-0 e NF270-1, a cubeta utilizada apresentava caminho óptico estreito (1 cm), o que resultava em oscilações e imprecisão na medição. Quando foi substituída por um cubeta de maior caminho óptico (4 cm), os resultados apresentaram-se mais estáveis e precisos, como é o caso dos experimentos NF270-2, NF270-3 e NF270-4.

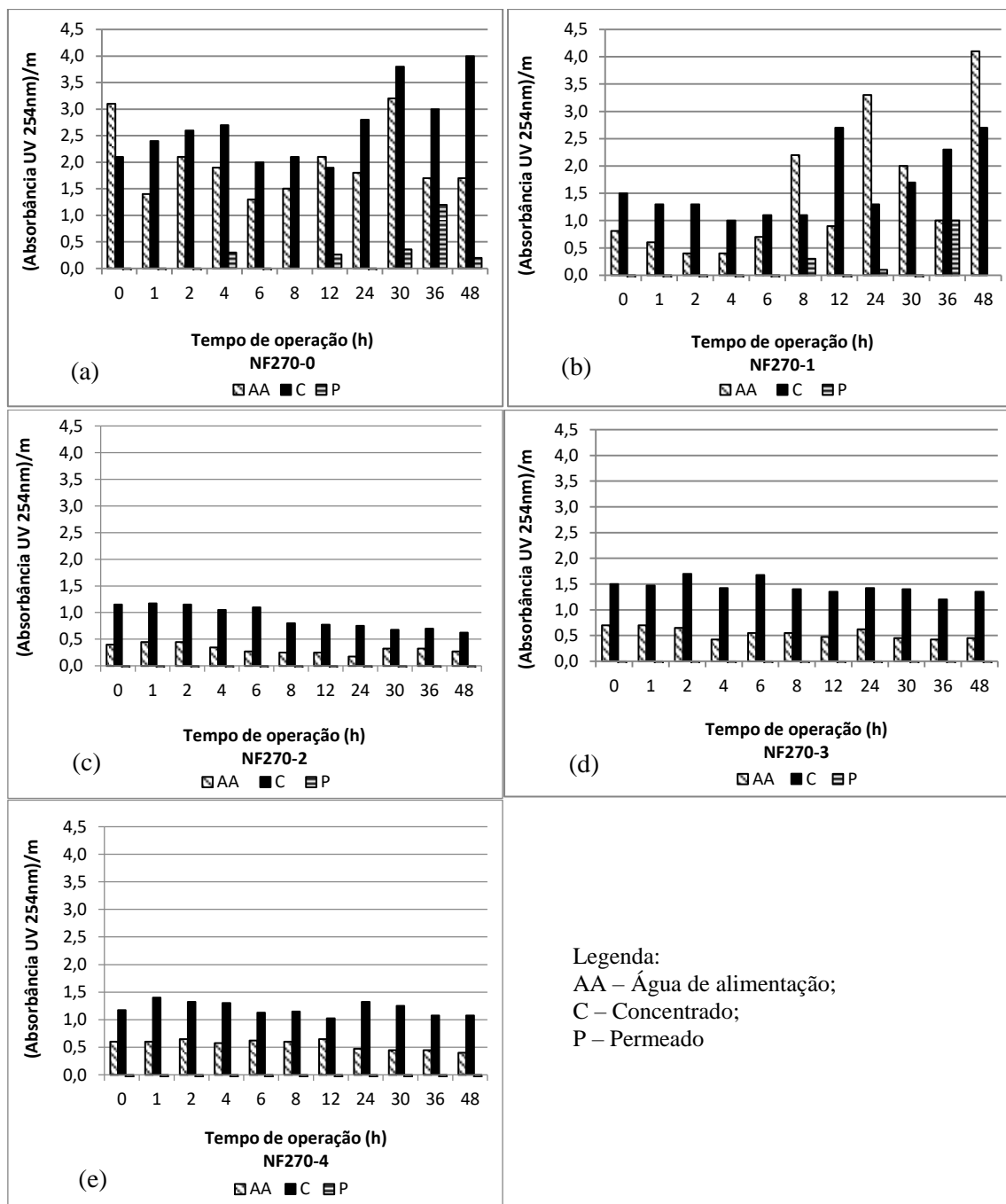


Figura 5.12 – Resultados das análises de ABS UV254 realizados durante os experimentos com BFA e membrana NF270.

De modo geral, as médias e desvio padrão referente à água de alimentação, concentrado e permeado foram de $0,98 \pm 0,89$; $1,57 \pm 0,74$ e $<0,00 \pm 0,46$, respectivamente. Conseqüentemente, a rejeição de ABS UV254 apresentou-se maior que 100%, considerando que os valores de permeado foram em sua maioria negativos, o que indica que a concentração de matéria orgânica natural no permeado estava inferior ao padrão de referência do equipamento, a amostra branca (água deionizada). A MON removida

contribuiu para a formação do depósito identificado na avaliação dos parâmetros operacionais.

Simões (2016) obteve rejeição média de MON, medida indiretamente no comprimento de onda UV 254 nm, de 96% para a membrana NF90, quando utilizando a mesma matriz de alimentação que o presente trabalho. Ainda constatou que os resultados obtidos na análise de ABS UV254 são predominantemente de MON, já que a absorção UV da molécula de BFA ocorre no comprimento de onda 275nm. Xu *et al.* (2006) obtiveram elevado valor de rejeição de ABS UV254, 98%, para membrana NF90, utilizando como matriz de alimentação efluente secundário microfiltrado.

O maior valor de rejeição encontrado neste trabalho quando comparado à membrana mais fechada usada por Simões (2016) e Xu *et al.* (2006), pode ser explicado por eventualidades, como erros de medição, sensibilidade do equipamento, qualidade da água deionizada usada como amostra branca, dentre outras.

5.2 EXPERIMENTOS NANOFILTRAÇÃO COM CILINDROSPERMOPSINA

Os experimentos de CYN foram realizados utilizando duas membranas, NF270 e NF90, e duas matrizes de alimentação, água filtrada ETA Brasília e água ultrafiltrada ETA Lago Norte. No entanto, os experimentos com a membrana NF90 foram realizados apenas com a matriz de água ultrafiltrada. No intuito de simplificar e facilitar a discussão e comparação entre as variáveis operadas nos experimentos de CYN, doravante as campanhas experimentais serão denominadas em razão da membrana e da matriz de alimentação utilizada, conseqüentemente, têm-se: NF270-Filtrada, NF270-Ultrafiltrada e NF90-Ultrafiltrada.

5.2.1 Caracterização da matriz de alimentação utilizada nos experimentos com cilindropermopsina

A matriz de “água filtrada da ETA Brasília” e a matriz de “água ultrafiltrada da ETA lago norte” enriquecidas com CYN foram utilizadas em experimentos de rejeição pelas membranas de nanofiltração NF270 e NF90. A apresentação sobre a água filtrada proveniente da ETA Brasília e o tratamento foi descrita no item 5.1.1.

A água proveniente do tratamento de ultrafiltração realizado na ETA Lago Norte, estação compacta recém-construída, que faz captação de água bruta no braço do Torto, no lago Paranoá. Na ETA, o tratamento se resume nos processos de filtração em cartuchos (pré-tratamento), membranas de ultrafiltração (tamanho de poro 0,02 μm) e desinfecção (cloração). No entanto, bem como a matriz de água filtrada, a matriz ultrafiltrada também não passou pela etapa de cloração, já que como discutido anteriormente, as membranas utilizadas não são resistentes ao cloro residual.

Sabe-se que atualmente o lago Paranoá recebe efluente terciário de duas estações de tratamento de esgoto (ETE) e que apesar do lago já ter passado por processo de eutrofização em 1970, estudos mostram que nos últimos anos o estado de trofia do lago varia de oligotrófico a mesotrófico (Liporoni, 2012). Além disso, a captação realizada pela ETA Lago Norte é efetuada em braço diferente e distante da localização dos pontos de lançamento de esgoto tratado (braço do Bananal, ETE Brasília Norte na Asa Norte e braço do Riacho Fundo, ETE Brasília Sul na Asa Sul). Sabe-se que as membranas de ultrafiltração são recomendadas para a remoção de sólidos suspensos, patógenos, algas, podendo substituir os processos tradicionais de separação sólido-líquido nas ETAs convencionais, tais como o da ETA Brasília.

De modo a verificar a qualidade das matrizes de alimentação, “água filtrada da ETA Brasília” e “água ultrafiltrada da ETA Lago Norte”, enriquecidas com CYN, utilizadas nos experimentos de nanofiltração, a Tabela 5.4 apresenta os resultados dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos realizados para as matrizes.

Ao compararmos as matrizes de alimentação enriquecidas com CYN de água filtrada com a de água ultrafiltrada, parâmetros tais como condutividade e dureza total apresentaram-se 71 e 65% respectivamente, inferiores para a matriz filtrada, o que indica que a água do lago Paranoá apresenta maior quantidade de carbonatos, bicarbonatos e íons que o Ribeirão do Torto e reservatório Santa Maria, dado que, tanto o processo convencional de tratamento quanto o de UF não removem satisfatoriamente espécies iônicas dissolvidas.

Tabela 5.4 – Caracterização físico-químicos e microbiológicos da “água ultrafiltrada ETA Lago norte” e “água filtrada da ETA Brasília” enriquecidas com CYN usadas como matrizes dos experimentos de nanofiltração com NF270 e NF90.

Parâmetro	Matriz de água filtrada enriquecida com CYN				Matriz de água ultrafiltrada enriquecida com CYN			
	Número de dados	Média	Máx.	Mín.	Número de dados	Média	Máx.	Mín.
Turbidez (UT)	3	0,4	0,7	0,1	5	0,3	0,5	0,1
pH	33	7,2	7,6	6,8	55	7,8	8,2	7,5
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	33	18,1	23,3	8,9	55	60,1	63,4	55,5
Carbono Orgânico Dissolvido (mg/L)	3	3,4	4,7	2,0	5	3,3	5,1	0,0
Clorofila-a (mg/L)	3	0,2	0,3	0,0	5	0,4	1,2	0,0
<i>Escherichia coli</i> NMP/100 mL	3	8,6	16,1	<1	5	<1,00	<1,00	<1,00
Coliformes Totais NMP/100 mL	3	940,2	>2419,6	93,3	5	1787,6	>2419,6	<1,00
Condutividade (µS/cm)	33	35,4	45,5	17,9	55	115,1	122,2	106,3
Dureza total (mg/L)	3	11,1	13,4	9,0	5	31,8	34,7	25,4
Fluoreto (mg/L)	3	0,1	0,1	<1	5	0,2	0,3	0,1
Fosfato (mg/L)	3	0,8	0,9	<1	5	0,6	1,4	<0,1
Magnésio (mg/L)	3	0,8	1,0	0,5	5	1,4	1,8	1,2
Cálcio (mg/L)	3	3,2	3,8	2,8	5	10,7	11,6	10,2
Cloreto (mg/L)	3	3,8	4,7	2,4	5	8,5	9,4	7,6
Potássio (mg/L)	3	0,4	0,5	0,3	5	3,0	4,2	2,6
Sódio (mg/L)	3	2,7	3,7	0,9	5	11,4	13,3	9,8
Sulfato (mg/L)	3	1,1	1,7	0,4	5	10,0	12,4	8,6

A quantificação de coliformes totais apresentou maiores valores para a matriz ultrafiltrada, o que causa estranheza em função do processo de tratamento, no entanto para *E.coli* os valores ficaram abaixo do limite de detecção para matriz ultrafiltrada, o que indica possíveis problemas em relação a contagem de coliformes totais na água ultrafiltrada. O parâmetro de COD apresenta-se similar entre as matrizes filtrada e ultrafiltrada, bem como

a presença de clorofila-a, como já discutido anteriormente, a presença de algas é comum em ambientes lênticos como o reservatório Santa Maria e Lago Paranoá.

Schleicher (2013), utilizando matriz de água do lago Paranoá microfiltrada (em bancada) para alimentação de membranas de NF, observou valores médios de alcalinidade de 26,5 mg/L, dureza total de 25,5 mg/L, dureza cálcica de 17 mg/L e COD de 1 mg/L, apresentando valores inferiores de dureza total e COD quando comparados a água do lago Paranoá ultrafiltrada usada neste trabalho. Enquanto que, Simões (2016) ao utilizar água do lago Paranoá ultrafiltrada para alimentação de membrana de OI, observou valores médios de COD de 2 mg/L, condutividade de 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dureza total e 22,6 mg/L e valor mínimo de 1553 NMP/100mL para coliformes totais, apresentando inferiores quando comparados aos resultados deste trabalho para COD e dureza total em 38 e 29%, respectivamente, apenas 4% superior para condutividade, enquanto que para coliformes totais os resultados mínimos observados neste trabalho se apresentaram abaixo do limite de detecção.

Dixon *et al.* (2011), em trabalho que avaliou a remoção de metabolitos de cianobactérias por nanofiltração, usaram matrizes de água tratada, Palmer e Myponga, que apresentavam condutividade de 500 e 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, COD de 3,1 e 5,3 mg/L e turbidez de 0,1 e 0,1 UT, respectivamente. As águas utilizadas por Dixon e colaboradores apresentam inferior quantidade de sólidos suspensos, similares e superiores quantidade de COD e maior quantidade de íons quando comparadas as matrizes de água filtrada e ultrafiltrada deste trabalho.

Em trabalho sobre NF e OI para remoção de agrotóxicos, Bueno (2013) utilizou como matriz água bruta de manancial submetida à microfiltração e obteve remoção total para clorofila-a e valores médios de pH de 6,9, turbidez de 0,2 UT, dureza total de 10 mg/L, condutividade de 79,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, SDT de 53,3 mg/L, cloretos de 16,5 mg/L e sulfatos de 5,4 mg/L, que comparados as matrizes deste trabalho apresenta maiores quantidade de íons que a matriz filtrada e menores que a ultrafiltrada, embora a turbidez e clorofila-a tenham se apresentado inferiores para ambas as matrizes de Bueno (2013), a quantidade SDT observada pelo autor se apresenta superior a da matriz filtrada deste trabalho.

De modo geral, as rejeições de coliformes totais, *Escherichia coli* e clorofila-a foram maiores que a rejeição da maioria dos íons, conforme já era esperado. Ao comparar a

caracterização das matrizes usadas neste trabalho com as matrizes utilizadas pelos autores citados, entende-se que as diferenças estão dentro dos padrões observados para água tratada (Campinas e Rosa, 2010; Arnal et al.; 2007; Ghiggi et al.; 2011; Xia et al.; 2004 e Rojas et al., 2008). O tratamento convencional e de ultrafiltração são indicados para a separação de material particulado, coloidal e microrganismos, não sendo recomendados para remoção de substâncias dissolvidas. Assim, entende-se que as matrizes de água filtrada e ultrafiltrada, utilizadas neste trabalho, apresentam-se compatíveis com os requisitos mínimos de qualidade de água de alimentação para sistemas de NF (AMTA, 2007).

5.2.2 Avaliação dos parâmetros operacionais dos experimentos com CYN

5.2.2.1 Pressões trabalhadas

A Figura 5.13 apresenta as médias das pressões monitoradas na água de alimentação, concentrado e permeado ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas experimentais.

As pressões médias de alimentação e concentrado estiveram na faixa de 7,30 a 8,00 bar para todas as campanhas experimentais. Ao longo do tempo de operação as pressões apresentaram comportamento declinante para as campanhas NF270-Ultrafiltrada e NF90-Ultrafiltrada, enquanto que para a NF270-Filtrada mantiveram-se estáveis ao longo das 48 horas. As pressões de concentrado mantiveram-se logo abaixo das pressões de alimentação, exceto para a campanha experimental NF270-Ultrafiltrada, em que as pressões de concentrado e alimentação mantiveram-se praticamente iguais.

A campanha NF270-Ultrafiltrada exibiu pressão média de permeado mais elevada quando comparada as campanha NF270-Filtrada e NF90-Ultrafiltrada, apresentando diferenças altas, de 82 e 86%, respectivamente. Observa-se que essa diferença não está relacionada com o modelo de membrana nem com a matriz de alimentação, já que para as campanhas NF270-Filtrada e NF90-Ultrafiltrada as pressões de permeado se apresentaram similares.

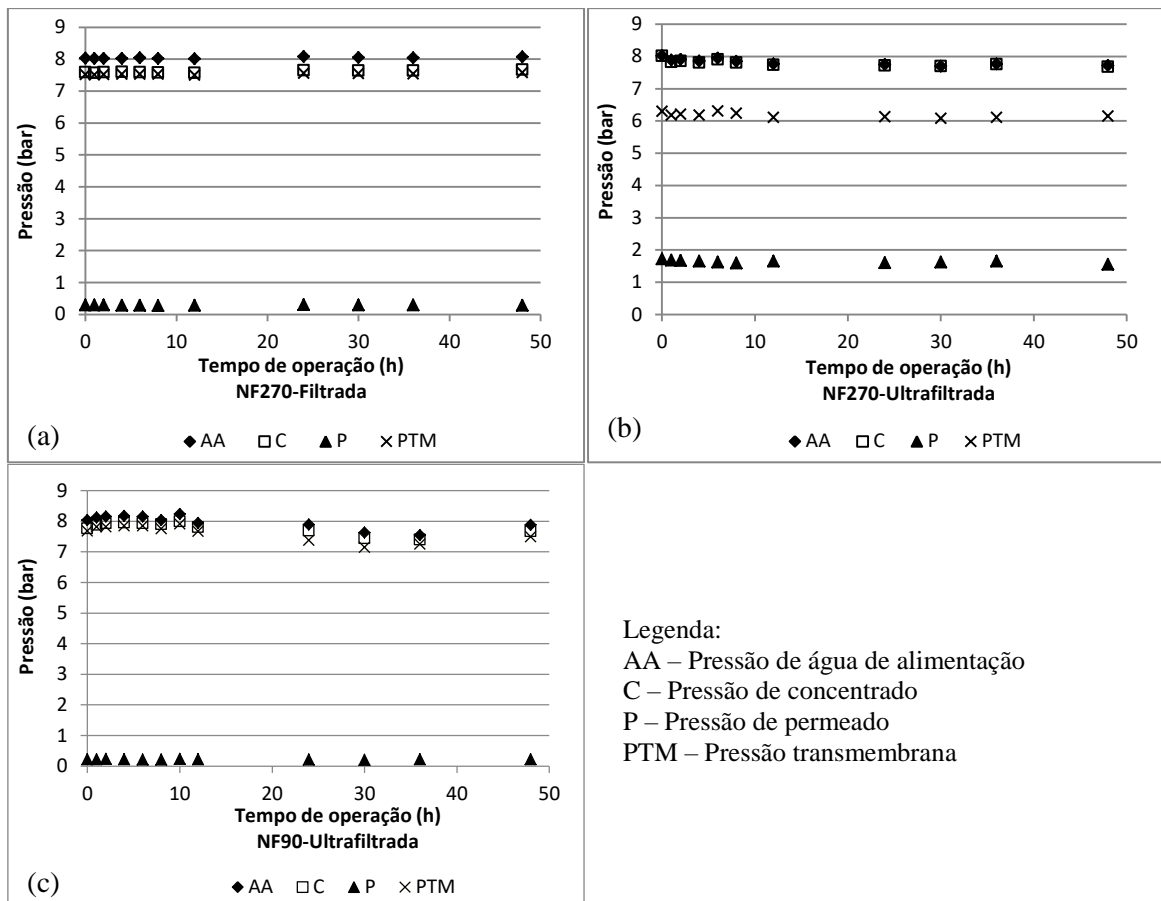


Figura 5.13 – Pressões médias monitoradas ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas (A) NF270-Filtrada, (B) NF270-Ultrafiltrada e (C) NF90-Ultrafiltrada.

A PTM apresentou-se inferior para a campanha NF270-Ultrafiltrada quando comparada as demais campanhas, tal comportamento se deve ao fato da pressão de permeado ter sido mais elevada para esta campanha, acarretando na redução da PTM, ou seja, reduzido o gradiente de pressão através da membrana. Já as PTM alcançadas nas campanhas NF270-Filtrada e NF90-Ultrafiltrada apresentaram-se semelhantes, com diferença de 1,33%.

A Figura 5.14 apresenta as variações das pressões de alimentação, concentrado, permeado e transmembrana para as campanhas experimentais utilizando gráficos tipo *boxplot*. As pressões de alimentação, concentrado, permeado e alimentação apresentaram dispersão, principalmente para a campanha NF270-Ultrafiltrada. Para a pressão de alimentação a campanha NF90-Ultrafiltrada também apresentou dispersão notável.

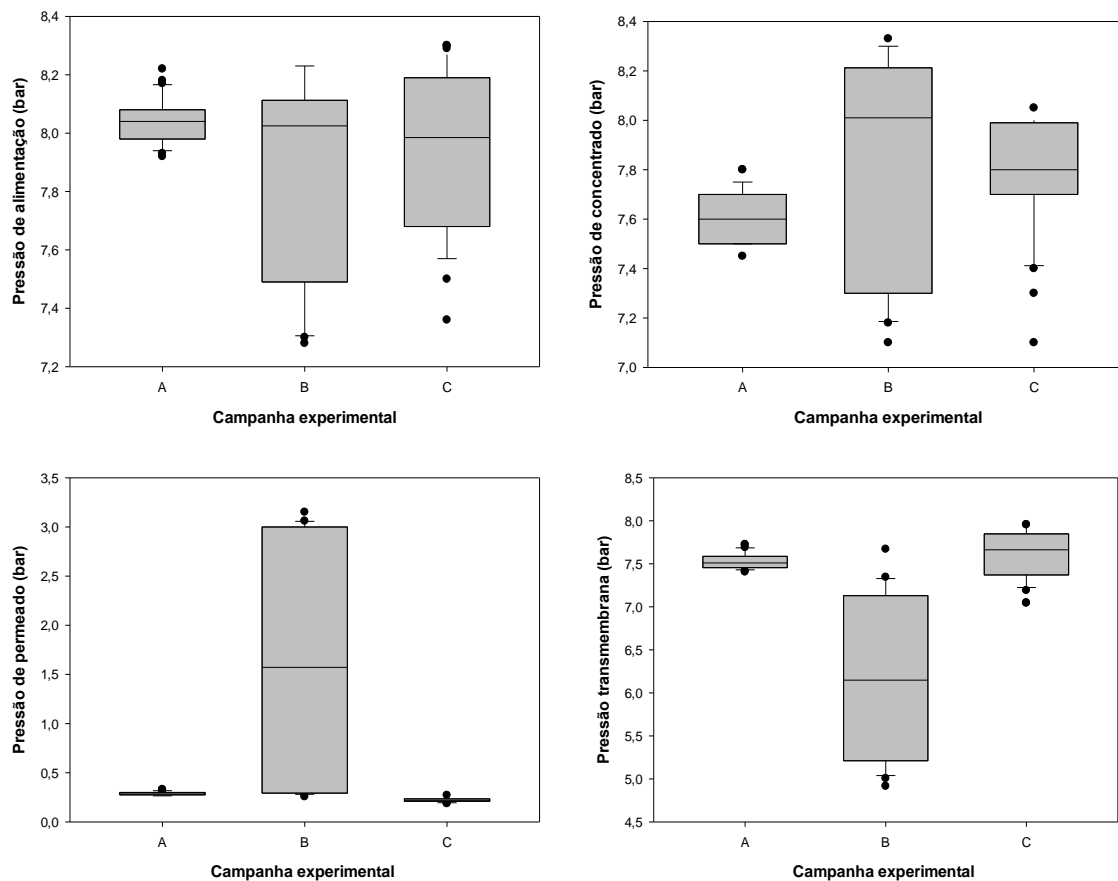


Figura 5.14 – Pressões médias por meio de gráfico *boxplot* referente as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada realizadas para CYN.

As variações observadas entre os experimentos da campanha NF270-Ultrafiltrada podem ser justificadas pelo fato do experimento NF270-1 ter sido operado com uma bomba diferente da utilizada nas demais campanhas experimentais e no experimento branco (NF270-0), que por não ser recém-adquirida já apresentava alterações, podendo ser responsável pela alta pressão de permeado. A substituição da bomba para realização deste experimento foi necessária devido ao fato da bomba anterior apresentar desgaste das paletas rotativas, acarretando em quedas drásticas na pressão de alimentação, impossibilitando o seu uso.

Como nos experimentos de BFA, no intuito de avaliar a eficiência das limpezas químicas e os níveis de depósito nas membranas, entre cada experimento foram realizados ensaios de permeabilidade posteriormente às limpezas. A Figura 5.15 apresenta o fluxo de permeado normalizado à 25°C em função pressão transmembrana gerados nos ensaios de permeabilidade para as campanhas experimentais. Já a Tabela 5.5 apresenta a

permeabilidade hidráulica, equação da reta e o coeficiente de determinação para cada ensaio realizado.

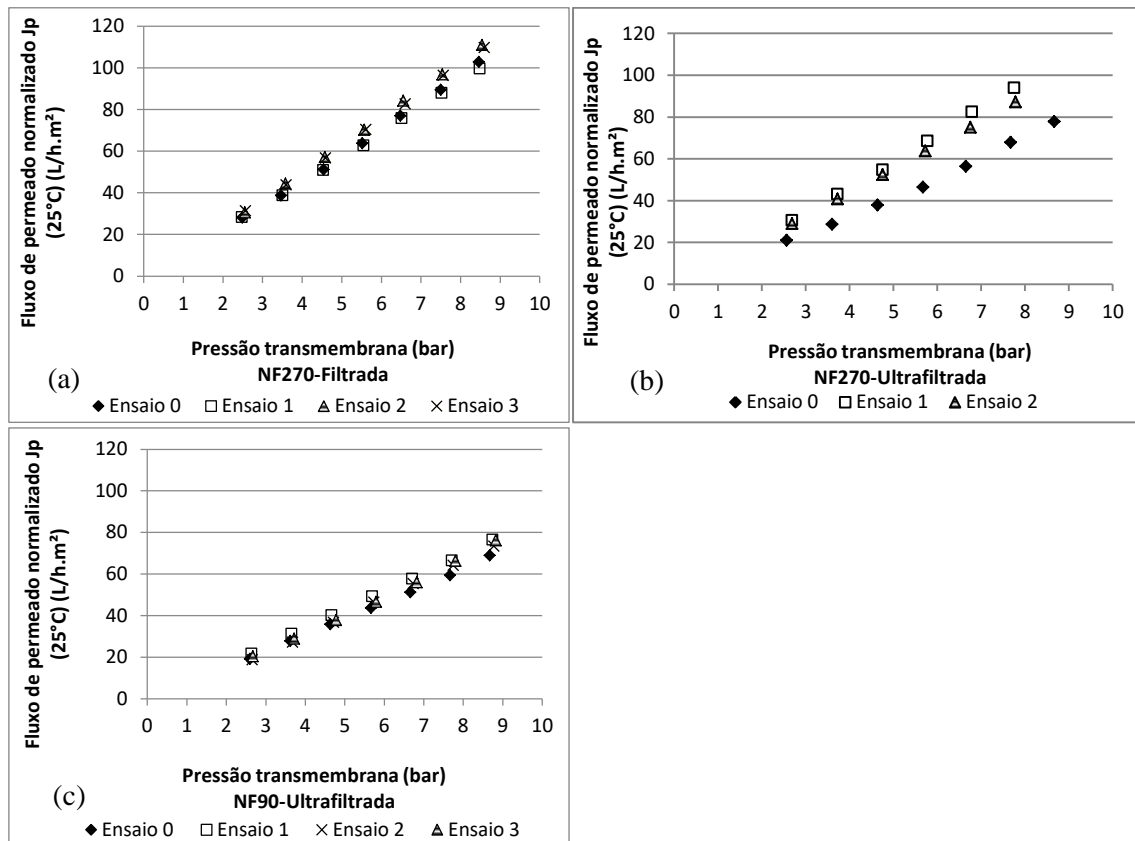


Figura 5.15 – Ensaio de permeabilidade realizados antes e após os experimentos das campanhas (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

Observa-se que para todas as campanhas os ensaios de permeabilidade apresentaram bom ajuste linear, com coeficiente de determinação acima de 0,99. Quanto à permeabilidade, as campanhas NF270-Filtrada e NF90-Ultrafiltrada apresentaram valores similares para todos os ensaios, apresentando desvio padrão de 0,6 e 0,48, respectivamente. Já para a campanha de NF270-Ultrafiltrada o ensaio 0 se apresentou mais distanciado dos demais, acarretando em um desvio padrão superior de 1,65, tal diferença pode estar relacionada a possível defeito na bomba de alimentação que foi substituída após este ensaio.

A campanha NF90-Ultrafiltrada apresentou permeabilidade média (8,8 L/h.m².bar) inferior as campanhas da membrana NF270, o que já era esperado, visto que a membrana NF90 é mais restritiva quando comparada a NF270.

Tabela 5.5 – Equação da reta, coeficiente de correlação linear e a permeabilidade hidráulica para os ensaios todas as campanhas experimentais.

Campanha Experimental	Ensaio	Equação da reta	Coeficiente de determinação (R ²)	Permeabilidade hidráulica (L/h.m ² .bar)
NF270-Filtrada	Ensaio 0	$y = 12,563x - 4,6046$	R ² = 0,999	12,6
	Ensaio 1	$y = 12,006x - 2,8364$	R ² = 0,999	12,0
	Ensaio 2	$y = 13,371x - 3,7092$	R ² = 0,999	13,4
	Ensaio 3	$y = 13,066x - 2,9367$	R ² = 0,999	13,1
Média±desvio padrão				12,8±0,6
NF270 Ultrafiltrada	Ensaio 0	$y = 9,3888x - 4,9074$	R ² = 0,996	9,4
	Ensaio 1	$y = 12,651x - 4,1567$	R ² = 0,999	12,7
	Ensaio 2	$y = 11,417x - 1,7531$	R ² = 1,000	11,4
Média±desvio padrão				11,2±1,7
NF90 Ultrafiltrada	Ensaio 0	$y = 8,0535x - 1,8217$	R ² = 0,999	8,1
	Ensaio 1	$y = 8,8652x - 1,5733$	R ² = 0,999	8,9
	Ensaio 2	$y = 9,0137x - 5,657$	R ² = 0,999	9,0
	Ensaio 3	$y = 9,0766x - 5,036$	R ² = 0,998	9,1
Média±desvio padrão				8,8±0,5

Quanto as campanhas da membrana NF270, a permeabilidade atingida para a campanha de matriz Filtrada foi um pouco superior a da campanha de ultrafiltrada, 12,8 e 11,2 L/h.m².bar, respectivamente, o que pode estar associado a vários fatores, tais como eficiência de limpeza e pressão de alimentação e também ao fato de que os experimentos da campanha NF270-Ultrafiltrada foram realizados posteriormente aos experimentos de BFA e CYN (NF270-Filtrada) utilizando o mesmo módulo de membrana (NF270-2540), o que indica que ao longo do tempo houve acúmulo dos níveis de depósitos referente ao material não removido pelas limpezas químicas. Com relação aos valores discrepantes entre os ensaios da NF270-Ultrafiltrada, acredita-se que o valor de 9,4 L/h.m².bar não é representativo, pois o ensaio de permeabilidade foi realizado após a membrana ter ficado estocada por cerca de 60 dias.

Ao comparar os valores de permeabilidade hidráulica obtidos para os ensaios de CYN com os de BFA para a membrana NF270, temos uma permeabilidade média superior para os ensaios de BFA com 14,25 L/h.m².bar, o que indica que níveis de depósito irreversível remanescente a limpeza química são acumulados ao longo do tempo de uso. Simões (2016)

calculou com base em dados de fluxo, pressão e área da membrana fornecidos no manual do fabricante que a permeabilidade hidráulica pode variar entre 6,94 e 11,28 L/(h.m².bar) para a membrana NF90 e de 8,55 e 13,89 L/(h.m².bar) para a NF270. Sendo assim, entende-se que as limpezas realizadas entre os experimentos com CYN foram eficientes, já que os ensaios apresentam valores de permeabilidade hidráulica dentro da faixa informada pelo fabricante.

Nos experimentos realizados por Simões (2016) a membrana NF270 apresentou permeabilidade média de 1,8 L/h.m².bar, que é muito inferior as médias obtidas nesse trabalho e as faixas informadas pelo fabricante. De acordo com o autor, a membrana utilizada em seus experimentos já apresentava elevado grau de depósito irreversível. Já a permeabilidade obtida para as membranas NF270 e NF90 em trabalhos de Yüksel *et al.* (2013) foram de 14,89 L/h.m².bar e 6,05 L/h.m².bar, respectivamente, enquanto Nghiem *et al.* (2007 e 2008) relataram valores de 13,5 L/h.m².bar para a NF270 e de 6,4 L/h.m².bar para a NF90. Liu *et al.* (2011) determinaram uma permeabilidade de 9,4 L/h.m².bar para a membrana NF90, superando aos trabalhos anteriores e mais próximos ao obtido neste trabalho. Já Fujioka *et al.* (2013) determinaram para a mesma membrana a permeabilidade de 12,6 L/h.m².bar, valor maior que os relatos por vários autores e maior que o obtido no presente trabalho. No entanto, de modo geral, conclui-se que a permeabilidade média alcançada pelas membranas utilizadas neste trabalho está em conformidade com dados da literatura e do fabricante.

5.2.2.2 Fluxo de permeado e recuperação

Na Figura 5.16 é apresentado o fluxo de permeado e o fluxo específico (razão entre fluxo de permeado e pressão transmembrana) monitorados ao longo das campanhas experimentais de CYN com as membranas de nanofiltração. Já a Figura 5.17 apresenta as variações do fluxo de permeado e fluxo específico entre as campanhas experimentais utilizando gráficos tipo *boxplot*. Os gráficos apresentaram-se simétricos, indicando que houve pouca variação entre os dados monitorados em cada experimento. Entre as campanhas realizadas com membrana NF270, a de matriz ultrafiltrada apresentou maior fluxo específico e menor fluxo de permeado que a matriz filtrada.

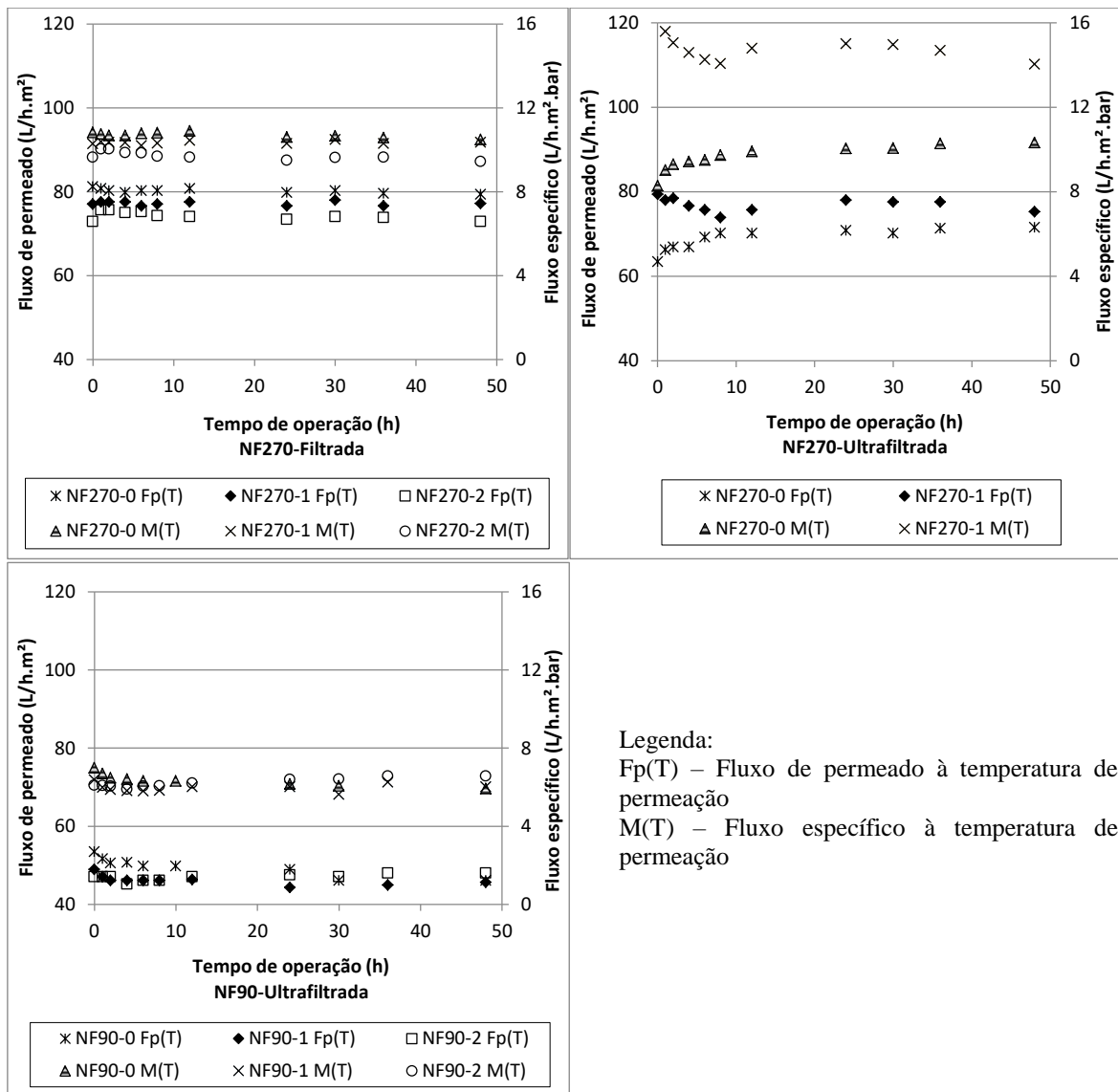


Figura 5.16 – Fluxo de permeado e fluxo específico ao longo do tempo de operação nos experimentos de CYN para as campanhas (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

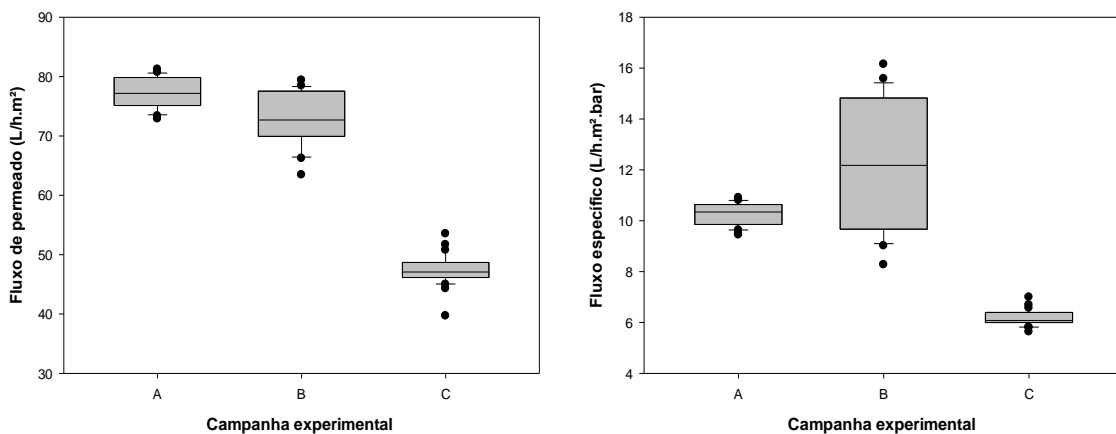


Figura 5.17 – (a) Fluxo de permeado e (b) fluxo específico por meio de gráficos *boxplot* as campanhas experimentais realizadas para CYN.

O comportamento do fluxo de permedo e do fluxo específico ao longo do tempo de operação não apresentou variações importantes, exceto para campanha NF270-Ultrafiltrada que apresentou tendência de aumento para o experimento NF270-0 e comportamento declinante para o experimento NF270-1.

Tal contradição, observada entre os experimentos da campanha NF270-Ultrafiltrada, dificulta o entendimento das possíveis causas relacionadas ao comportamento dos fluxos ao longo do tempo de operação. Pereira (2015), utilizando matriz de água do lago Paranoá microfiltrada e membrana NF270 na rejeição de CYN, em escala de bancada, observou decaimento do fluxo de 28% ao longo das 8 horas de operação. Dixon *et al.* (2011), também avaliando a rejeição de CYN em matrizes de águas tratadas de duas estações de tratamento australianas, observaram declínio do fluxo em torno de 20% para matriz de Palmer e de 25% para a matriz de Myponga. Ambos os autores atribuíram que a queda do fluxo foi em função da qualidade de água das matrizes de alimentação utilizadas. Neste trabalho, não se pode afirmar que o depósito decorrente da matéria orgânica e substâncias dissolvidas presentes na matriz de ultrafiltrada tenha sido a causa do decaimento do fluxo para o experimento NF270-1, já que a membrana NF90 ao ser alimentada com a mesma matriz não apresentou tal variação.

Como esperado, a membrana NF270 apresentou maior fluxo de permedo quando comparada a membrana NF90. A campanha de NF270-Ultrafiltrada apresentou fluxo de 72,9 L/h.m², a NF270-Filtrada de 77,9 L/h.m² e a campanha NF90-Ultrafiltrada apresentou fluxo de permedo de 47,2 L/h.m². Bueno (2013) aplicando pressão semelhante à usada neste trabalho (8 bar) na operação das membranas NF270 e NF90 em escala de bancada obteve fluxos de permedo médios de 135 e 65 L/m².h, respectivamente, utilizando matriz de água ultrapura. Ao comparar os resultados de Bueno (2013) com os deste trabalho, para ambas as membranas o fluxo de permedo apresenta-se inferior neste trabalho, o que pode estar relacionado com a escala de bancada e com a qualidade da matriz de alimentação utilizadas pelos autores.

Bellona *et al.* (2010) ao testarem o fluxo de permedo para as mesmas membranas obtiveram fluxo de permedo para NF270 em torno de 20% maior que para a membrana NF90. A membrana NF270 alcança maiores fluxos de permedo devido ser uma

membrana menos restritiva comparada a membrana NF90. Além de que, segundo Bellona *et al.* (2010), a membrana NF270 é relativamente áspera (rugosidade média de 77 nm) e a membrana NF270 é uma membrana menos rugosa (9 nm), o que influencia no fluxo de permeado devido membranas mais rugosas terem mais propensão à formação de depósitos.

A Figura 5.18 apresenta a recuperação ao longo do tempo de operação para os experimentos das campanhas experimentais. Enquanto a Figura 5.19 apresenta as variações entre as campanhas as por meio de gráficos *boxplot*.

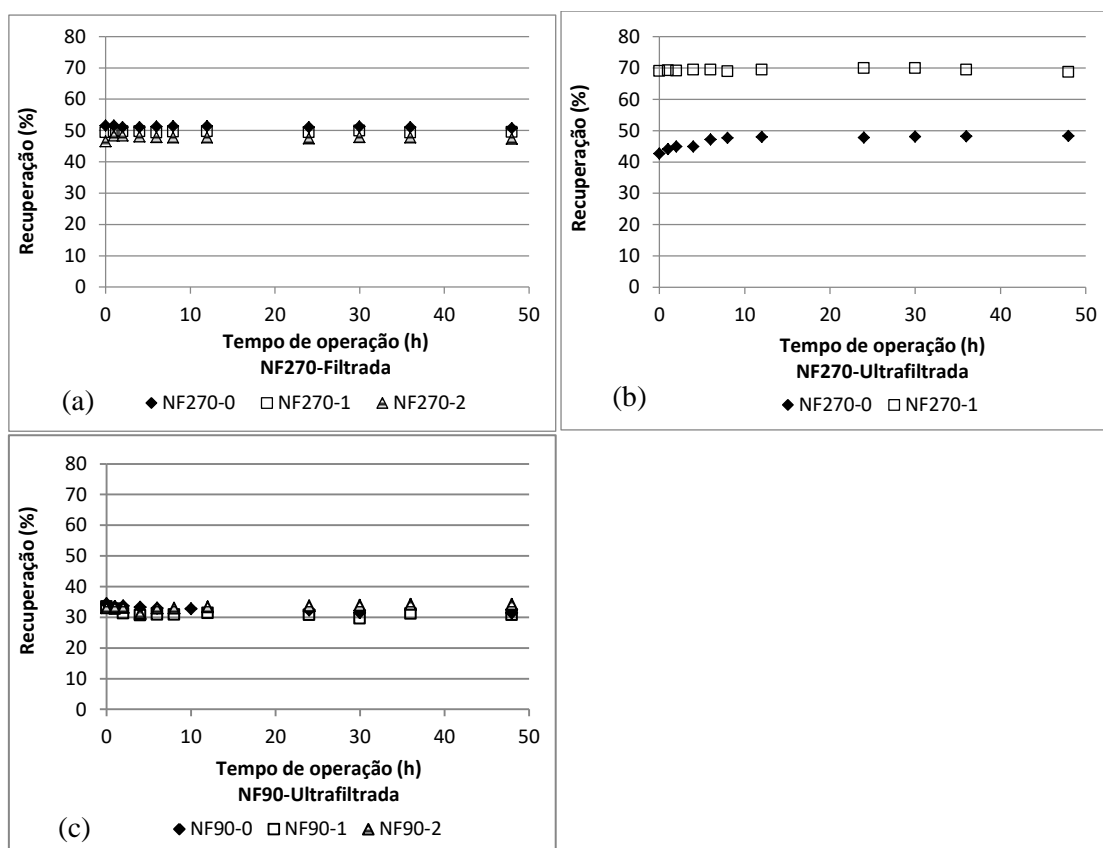


Figura 5.18 – Recuperação ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

Observa-se que houve pouca variação entre os experimentos das campanhas experimentais, exceto a campanha NF270-Ultrafiltrada que apresentou maior dispersão entre os experimentos 0 e 1. As campanhas da NF270 apresentaram recuperação de 59% para matriz ultrafiltrada e 50% para matriz filtrada, enquanto que campanha da NF90 apresentou recuperação de 33%.

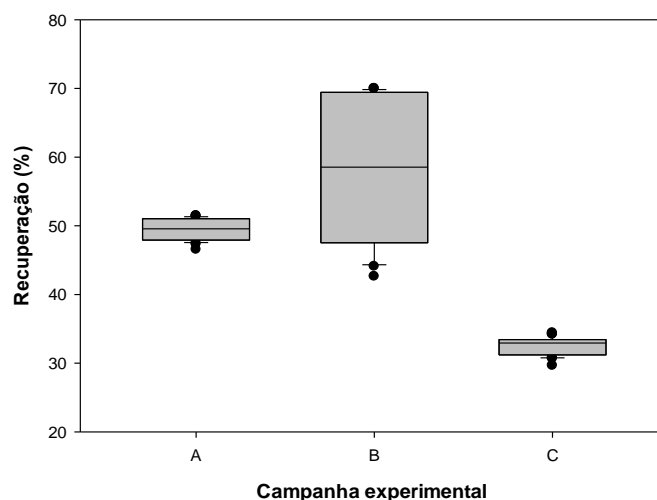


Figura 5.19 – Recuperação por meio de gráfico *boxplot* referente aos experimentos com CYN para as campanhas (A) NF270-Filtrada, (B) NF270-Ultrafiltrada e (C) NF90-Ultrafiltrada.

A recuperação obtida nos experimentos de BFA com membrana NF270 e matriz filtrada foi de 45%, se apresentando similar a campanha NF270-Filtrada. Apesar da maior dispersão, a maior recuperação obtida neste trabalho foi para a membrana NF270 usando a matriz ultrafiltra enriquecida com CYN. Os valores de recuperação obtidos tanto nos experimentos de CYN quanto de BFA foram elevados, podendo influenciar na composição da camada de polarização.

5.2.3 Rejeição de cilindrospermopsina

A Figura 5.20 apresenta os resultados da rejeição de CYN pelas membranas NF270 e NF90 para cada uma das campanhas experimentais com as duas matrizes de alimentação. Enquanto a Figura 5.21 apresenta a variação dos dados observados para as rejeições de cada campanha utilizando gráficos *boxplot*.

Observa-se que a rejeição de CYN foi elevada para todas as campanhas experimentais, apresentando valores medianos e coeficiente de variação de 98,3 e 2,6% para NF270-Filtrada, de 99,2 e 0,8% para NF270-Ultrafiltrada e de 99,8 e 1,9% para NF90-Ultrafiltrada. A membrana NF90 apresentou diagrama simétrico indicando que os dados de rejeição se mantiveram acima de 99% ao longo do tempo de operação, apesar da presença de um ponto discrepante (outlier) responsável pelo coeficiente de variação de 1,9%.

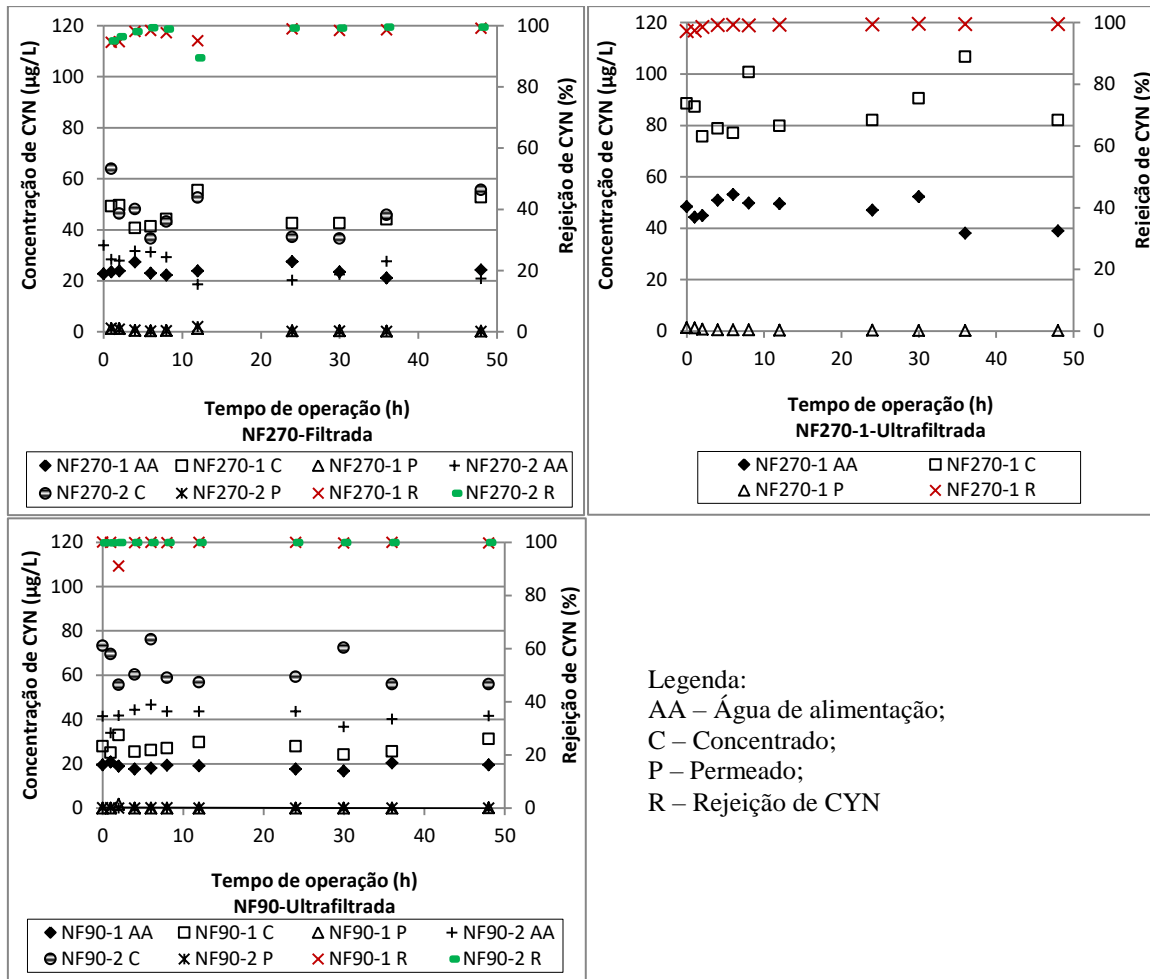


Figura 5.20 – Concentrações de CYN para as correntes de permeado, concentrado e água de alimentação, bem como a rejeição da toxina para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

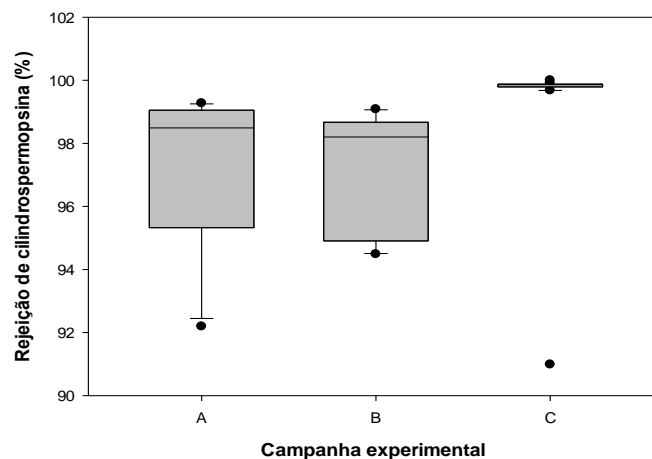


Figura 5.21 – Rejeição por meio de gráfico *boxplot* referente aos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (A) NF270-Filtrada, (B) NF270-Ultrafiltrada e (C) NF90-Ultrafiltrada.

A concentração de CYN no permeado manteve-se abaixo do limite de detecção para todas as campanhas, apresentando conformidade com o estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, que determina valor máximo aceitável de 1µg/L para CYN em águas potáveis para consumo humano.

Quanto à concentração de CYN na água de alimentação e no concentrado referente aos experimentos das campanhas experimentais, observa-se que os valores oscilaram ao longo do tempo de operação, o que pode estar relacionado com a sensibilidade do método de quantificação, precisão do leitor de microplacas, dentre outras. Para a campanha NF270-Filtrada e primeiro experimento da NF90-Ultrafiltrada, a concentração na água de alimentação foi na faixa de 20 µg/L, já para o a campanha da NF270-Ultrafiltrada e segundo experimento da NF90-Ultrafiltrada a faixa de concentração se manteve entre 40 µg/L, no entanto observa-se que a concentração de CYN na alimentação não influenciou na rejeição, já que para ambos os experimentos da membrana NF90 a rejeição manteve-se próximo de 100% a maior parte do tempo.

Ao comparar a rejeição de CYN com o fluxo específico e a recuperação neste trabalho, não foi observado redução na rejeição para nenhuma das campanhas experimentais, inclusive para a campanha NF270-Ultrafiltrada que apresentou maior fluxo e maior recuperação comparada às demais campanhas. Pereira (2015) observou que a maior recuperação da membrana Desal-DK, resultou em impacto sobre a qualidade da água produzida, acarretando em uma redução na rejeição de 45,8% e um pico na concentração de toxina presente no permeado chegando a 25,59 µg/L, prejudicando a qualidade de água produzida. De acordo com Bellona *et al.* (2004) o aumento da recuperação do sistema pode resultar na elevação do gradiente de concentrações de soluto através da membrana, levando a um aumento do processo de difusão, que é um importante fator na passagem da CYN pela membrana.

Dixon *et al.* (2010), primeiros autores a relatarem a rejeição de CYN por nanofiltração, utilizando matriz de água sintética contendo 16 µg/L de CYN e força iônica de 0,01M NaCl obtiveram rejeições elevadas de CYN para as diferentes membranas testadas. A membrana NF90 (MMC: 100 g/mol, hidrofóbica) apresentou rejeição de 95 a 100%, a membrana NF270 (MMC: 300 g/mol, hidrofílica) de 75 a 85%, a membrana SWRO

(MMC: 100 g/mol, hidrofóbica) de 95 a 98%, membrana NTR7450 (MMC:600-800 g/mol, hidrofóbica) 10 a 97%, membrana BW30LE (MMC: 100 g/mol, hidrofóbica) de 95 a 98% e membrana Desal 5 DK (MMC: 100 g/mol, hidrofílica) de 85-95%. Os autores destacam que mesmo a membrana NTR7450 que possui MMC superior a massa molar da molécula de CYN (415 g/mol) apresentou melhora na rejeição ao longo do tempo.

Quanto a interpretação dos dados, Dixon *et al.* (2010) observaram que o depósito desempenha papel importante no comportamento da rejeição ao longo do tempo de operação para as membranas com elevado MMC, em razão da membrana NTR7450 ter apresentado aumento gradual da rejeição ao longo das 220 horas de operação. O aumento na rejeição de CYN pode ser atribuído ao estreitamento dos poros e possível deposição da toxina na superfície da membrana, favorecendo o mecanismo de exclusão por tamanho.

Quanto aos resultados de rejeição para as membranas NF270 e NF90, observa-se que os resultados de Dixon *et al.* (2010) foram pouco inferiores aos deste trabalho, provavelmente, devido as matrizes filtrada e ultrafiltrada apresentarem maiores quantidades de MON quando comparadas a matriz de água deionizada utilizada pelos autores, já que a MON atua no aumento do depósito orgânica na superfície da membrana, podendo resultar no estreitamento dos poros e, conseqüentemente, na melhora da rejeição de CYN.

Em trabalhos posteriores, Dixon *et al.* (2011), em escala de bancada, observaram valores similares de rejeição quando comparados aos resultados das campanhas experimentais deste trabalho, já que obtiveram rejeição de CYN para matrizes de água tratada entre 90 e 100% para as membranas NF90 e NF270. A rejeição de CYN (PM de 415 g/mol) seguiu uma tendência esperada em relação à MMC das membranas (cerca de 200 g/mol para NF90 e 300 g/mol para NF270), devido à massa molar da toxina ser superior ao das membranas, o que sugere que a exclusão de tamanho atua como mecanismo de remoção dominante, sendo ainda reforçado pelo depósito orgânico provocado pela MON presente nas matrizes utilizadas pelos autores e neste trabalho.

As rejeições maiores que 95% observadas neste trabalho para a membrana NF270, podem ter sido influenciadas pela hidrofílicidade da membrana. A membrana NF270, por ser hidrofílica, faz ligações hidrogênio com as moléculas de água, encadeando na formação de

uma fina camada de água sobre a superfície da membrana, que atua como ponte de ligações entre as moléculas também hidrofílicas de CYN e a superfície da membrana, formando uma barreira adicional e aumentando a retenção da toxina.

Ao compararmos a rejeição de CYN com a de BFA (228,28 g/mol) para a membrana NF270, também relatada neste trabalho, observa-se que a rejeição do BFA foi 30% inferior para matriz de água filtrada, indicando que o mecanismo de exclusão de tamanho apesar de ter atuado na rejeição de BFA, se demonstrou mais importante na rejeição de CYN.

Dolar *et al.* (2011) estudaram a remoção de cinco medicamentos veterinários, incluindo Febantel (FEBA), que apresenta massa molar (446,48 g/mol) aproximado ao da CYN (415 g/mol), a partir de matriz de água ultrapura e de efluente farmacêutico usando diferentes membranas, incluindo a NF90 e a NF270. Os autores observaram que independente da matriz, as rejeições de FEBA pelas membranas NF90 e NF270 foram maiores que 99,9%. De acordo com Dolar e colaboradores, a elevada massa molar do composto FEBA foi mais importante que o depósito causado pelo efluente farmacêutico na atuação do mecanismo de exclusão de tamanho, já que a remoção para matriz de água ultrapura foi similar.

Os resultados de Dolar *et al.* (2011) reforçam a importância da massa molar dos contaminantes no fortalecimento do mecanismo de exclusão de tamanho observadas neste trabalho. Dixon e colaboradores (2010; 2011) corroboram a predominância do mecanismo de exclusão de tamanho na rejeição de CYN pelas membranas NF270 e NF90. No entanto, sabe-se que diversas interações e mecanismos ocorreram, mesmo que em pequena escala, como por exemplo, o papel das interações hidrofílicas na alta rejeição apresentada pela membrana NF270. O mecanismo de carga não deve ter exercido comportamento relevante para rejeição de CYN, já que o pH da matriz filtrada (pH médio 7,3) e ultrafiltrada (pH médio de 7,8) eram inferiores ao pKa da CYN (8,8), desfavorecendo a dissociação, aumento da carga e repulsão eletrostática. Quanto à influência do depósito orgânico, sabe-se que o cultivo filtrado utilizado nos experimentos deste trabalho como fonte de CYN, ainda apresentava outros compostos orgânicos dissolvidos oriundos da lise celular, que somado à MON e íons dissolvidos presentes na matriz filtrada e ultrafiltrada, desempenharam papel importante na formação de depósitos e no aumento da restrição das membranas, resultando no favorecimento do mecanismo de exclusão de tamanho.

5.2.4 Desempenho das membranas NF270 e NF90 quanto aos parâmetros de qualidade de água

No intuito de avaliar o desempenho das membranas de NF os parâmetros de qualidade pH, condutividade e absorvância medida no comprimento UV 254 nm (ABS UV254) monitorados durante várias horas do tempo de operação para todas as campanhas experimentais.

A Figura 5.22 representa as médias dos valores de pH para as correntes de água de alimentação, concentrado e permeado encontrados para as campanhas experimentais.

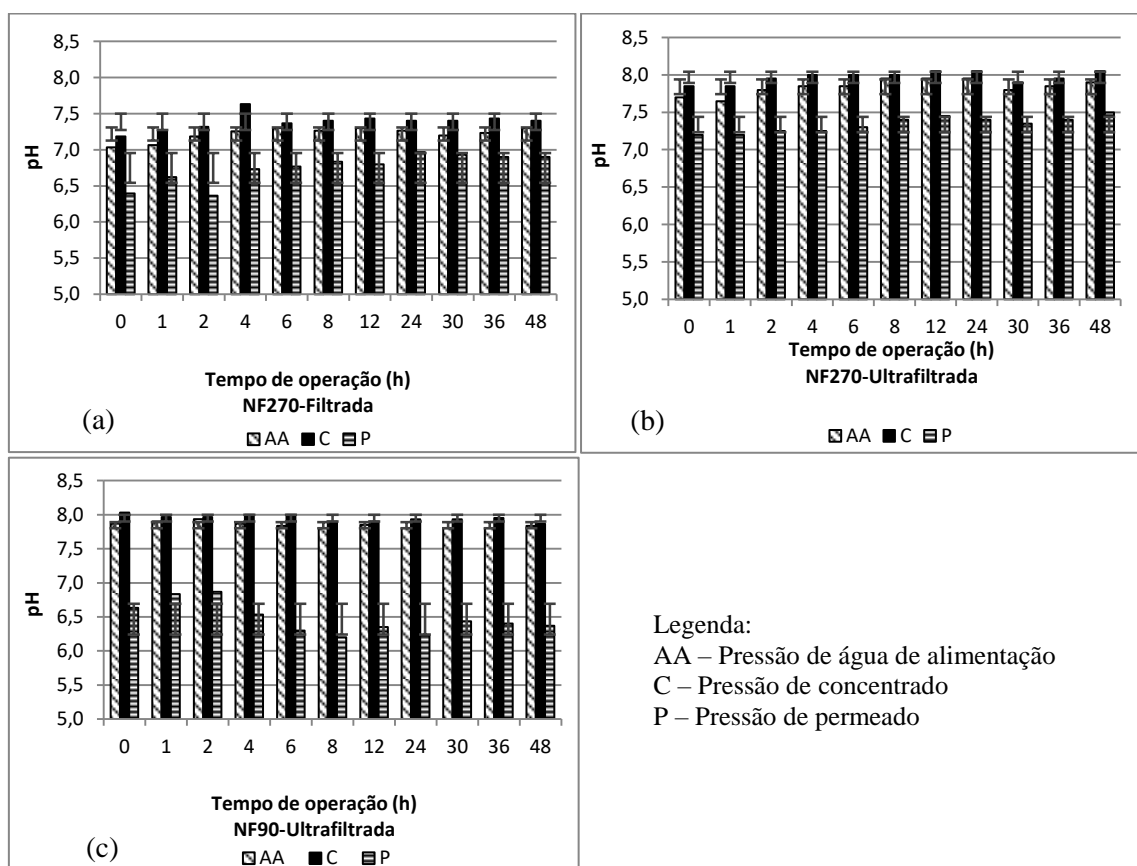


Figura 5.22 – Média dos resultados das análises de pH monitorados ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

Observa-se que os valores de pH entre os experimentos de cada campanha experimental não apresentaram diferenças importantes, exibindo baixo desvio padrão para as correntes de água de alimentação, concentrado e permeado. A redução do pH no permeado foi observada para todas as campanhas experimentais. No entanto, pode ser observado que

para a membrana NF90 os valores de pH na corrente de permeado apresentam-se inferiores do que para a membrana NF270, o que já era esperado, visto que a membrana NF90 por ser uma membrana de NF mais restritiva maior quantidade de substâncias alcalinas, tais como, bicarbonatos, carbonatos e íons hidroxilas dissolvidos.

A Figura 5.23 apresenta os valores médios de condutividade monitorados ao longo do tempo de operação para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

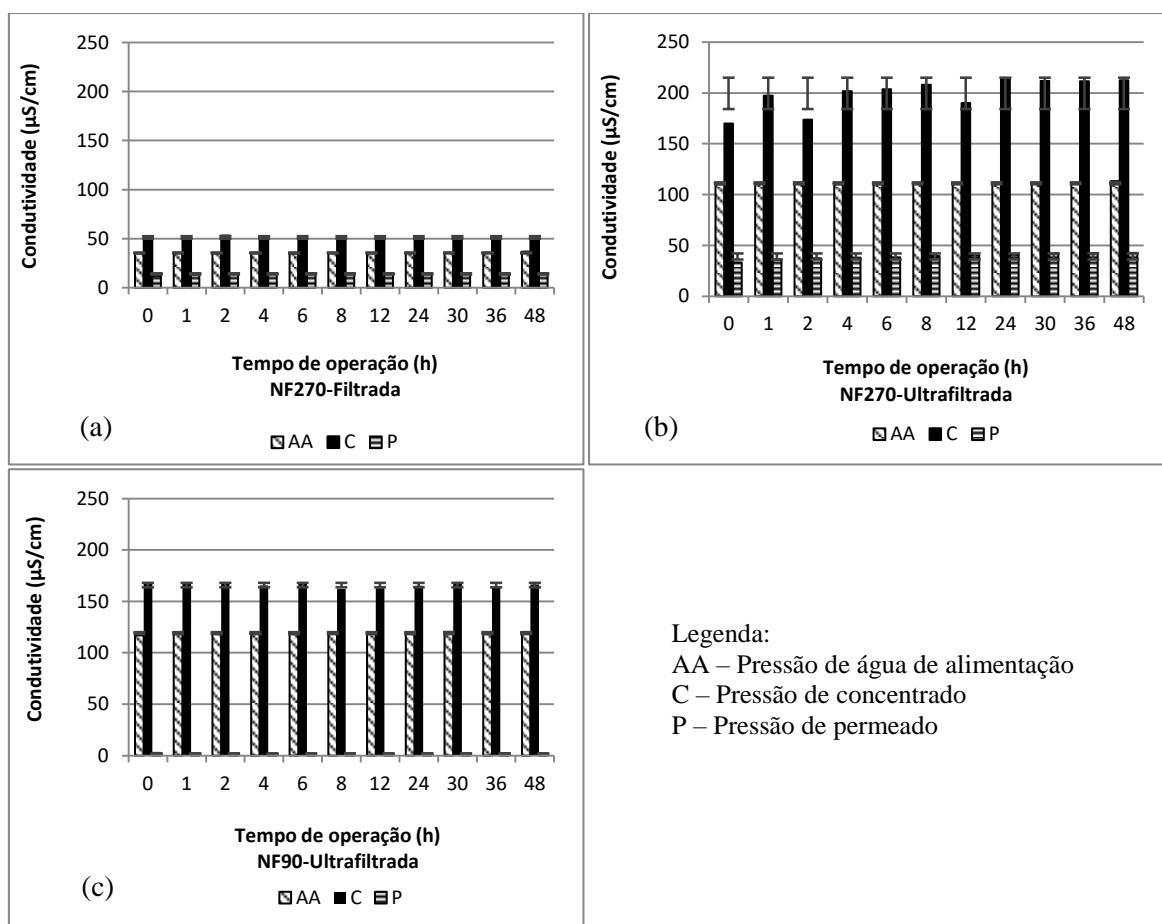


Figura 5.23 – Valores médios de condutividade elétrica monitorados ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

Observa-se que a condutividade média apresentou-se superior para a matriz ultrafiltrada quando comparada a matriz filtrada, em razão da matriz de água filtrada apresentar condutividade 69% inferior a matriz ultrafiltrada. Quanto à rejeição observa-se que as campanhas da membrana NF270 apresentaram valores similares, enquanto que a membrana NF90 apresentou rejeição mais elevada, como já era esperado.

Tais valores são condizentes com a remoção de condutividade obtida no trabalho de Bueno (2013) apresentando média de 60 a 70% para membrana NF270 e de 80 a 90% para NF90, utilizando matrizes de água bruta e microfiltrada. De acordo com os autores, a maior rejeição de condutividade observada para a membrana NF90, pode ser explicada pelo fato da membrana NF270 possuir maior tamanho efetivo de poros entre as membranas.

Testando a rejeição de condutividade para membranas de NF e de OI sob condições limpas (membrana virgem) e com depósito, Xu *et al.* (2006) obteve rejeições de 93,2% para a membrana NF90 limpa e 95,5% para a membrana que já apresentava depósito, de acordo com os autores a presença de depósito pode melhorar a rejeição de íons, devido ao fato de causar redução dos poros, efetivando o mecanismo de exclusão de tamanho.

A Figura 5.24 apresenta os valores médios para absorvância medida no comprimento UV 254 nm (ABS UV₂₅₄) obtidos nos experimentos das campanhas (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada, utilizando cubeta de caminho óptico de 4 cm.

Observa-se que para todas as campanhas experimentais as rejeições de ABS UV₂₅₄ foram elevadas, já que as concentrações na corrente de permeado se apresentaram abaixo do limite de detecção do método. As diferenças entre os valores mínimos e máximos foram insignificantes, bem como os valores de desvio padrão para as correntes de alimentação, concentrado e permeado entre os experimentos de CYN para todas as campanhas.

Em trabalho de Mody (2004) ao variar as taxas de recuperação observou rejeições de ABS UV₂₅₄ variando de 94 a 98,5% para membrana NF270 e de 99,3 a 96,7% para a membrana NF90. Já as concentrações médias de ABS UV₂₅₄ encontradas na água de alimentação foram de 8,0 e 0,075 m⁻¹ e no permeado de 0,16 e 0,27 m⁻¹ para as membranas NF90 e NF270, respectivamente. Observa-se que tanto as concentrações na alimentação e permeado quanto às rejeições obtidas no trabalho de Mody (2004) foram superiores as deste trabalho.

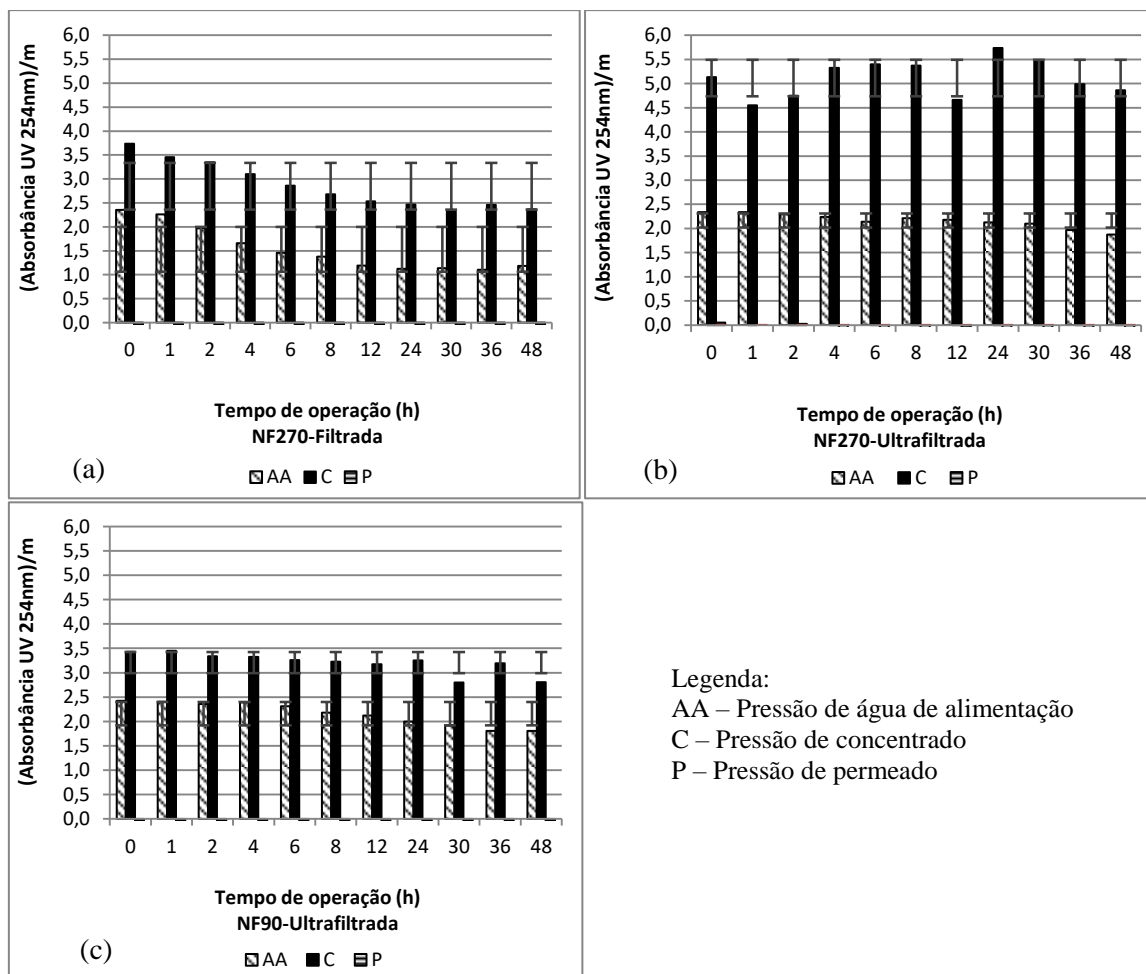


Figura 5.24 – Valores médios de Absorbância medida em 254nm monitorados ao longo do tempo de operação nos experimentos com CYN para as campanhas experimentais (a) NF270-Filtrada, (b) NF270-Ultrafiltrada e (c) NF90-Ultrafiltrada.

Remoções elevadas de ABS UV254 foram encontradas por Simões (2016) que ao avaliar rejeição de BFA para matriz de água filtrada da ETA Brasília pela membrana NF90 obteve rejeição média de matéria orgânica natural (UV254) de 96%, de acordo com a autora a remoção de MON foi compatível com a rejeição de BFA que é uma molécula de baixa massa molar. Utilizando a mesma membrana, Xu *et al.* (2006) também obtiveram valores elevados de rejeição de MON (UV254) em média 98%. Neste trabalho, a rejeição de ABS UV254 foi de 100% pela membrana NF270, utilizando a matriz de água filtrada na remoção de BFA, apresentando-se condizentes com as rejeições obtidas nas campanhas experimentais de remoção de CYN.

5.3 COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E CONTAMINATES

Foram estudadas duas membranas de nanofiltração, NF270 e NF90, todas fabricadas em poliamida sobre um suporte de polissulfona. Entre as membranas de nanofiltração, a NF90 é mais restritiva e apresenta características semelhantes às membranas de osmose inversa. A MMC da membrana NF270 está entre 200 e 300 g/mol (Yüksel *et al.* 2013) e da NF90 é de 200 g/mol (FILMTEC™, 2015a).

A rejeição média de BFA obtida no presente trabalho com uso da membrana NF270 foi de 63,5%, enquanto que Simões (2016), usando mesma matriz de alimentação, mesma instalação piloto e condições operacionais similares às adotadas neste trabalho, obteve rejeição de praticamente 100% de BFA pela membrana NF90, indicando que a membrana NF90 apresenta comportamento similar às membranas de osmose inversa quanto à remoção de bisfenol-A, porém, com melhor desempenho operacional. A Tabela 5.6 apresenta um comparativo entre os principais resultados obtidos neste trabalho e no trabalho de Simões (2016) para as membranas NF270 e NF90, respectivamente.

Tabela 5.6 – Comparativo entre os principais resultados obtidos neste trabalho e em trabalho de Simões (2016) para as membranas NF270 e NF90, respectivamente.

Parâmetro	NF270	NF90 (Simões, 2016)
Rejeição de BFA (%)	63,5	≈ 100
Recuperação (%)	45,0	21,9
Fluxo de permeado (L/h.m ²)	70,5	39,4

Como pode ser observado na Tabela 5.6, para as condições empregadas neste trabalho e no estudo de Simões (2016), a membrana NF90 é a mais indicada para tratamento avançado da água de consumo humano contendo bisfenol-A, visto que, apesar da membrana NF270 apresentar melhor desempenho operacional que a membrana NF90, ela não pode conferir elevado nível de segurança à água tratada quanto às concentrações de bisfenol-A.

A maior taxa recuperação alcançada pela membrana NF270 pode promover a compactação da camada de polarização, afetando negativamente a rejeição, devido o aumento do

transporte difusivo do BFA através da camada ativa da membrana para a corrente de permeado. Desse modo, a operação com pressão de alimentação reduzida e conseqüentemente menor fluxo de permeado poderá contribuir para uma maior rejeição de BFA pela NF270.

Quanto à cilindrospermopsina, a Tabela 5.7 apresenta um resumo dos principais resultados observados para as membranas de nanofiltração utilizando as matrizes de alimentação empregadas neste trabalho.

Tabela 5.7 – Resumo dos dos resultados observados para as membranas NF270 e NF90 utilizando as matrizes de “água filtrada da ETA Brasília” e de “água ultrafiltrada da ETA Lago Norte” enriquecidas com CYN.

Parâmetro	NF270		NF90
	Matriz de água filtrada	Matriz de água ultrafiltrada	Matriz de água ultrafiltrada
Rejeição de CYN (%)	97,4	98,9	99,8
Recuperação (%)	49,5	57,9	32,4
Fluxo de permeado (L/h.m ²)	75,3	72,9	47,2
Fluxo específico (L/h.m ² .bar)	10,3	12,2	6,2

As rejeições de cilindrospermopsina obtidas a partir do uso das membranas NF270 e NF90, independentemente das matrizes, foram próximas e superiores maiores que 97%, como também relatado por Dixon *et al.*, 2010 e Dixon *et al.*, 2011. Comportamento diferente do observado para rejeição de BFA em que a membrana NF90 apresentou superior rejeição a NF270 em trabalhos de Simões (2016), Nghiem e Schafer (2006), Nghiem *et al.* (2008), Nghiem e Hawkes (2009), Yüksel *et al.* (2013) e Escalona *et al.* (2014), o que reforça a importância do mecanismo de exclusão de tamanho para a CYN. Quanto a influência das matrizes de alimentação, observa-se que ao utilizar a matriz de água ultrafiltrada a membrana NF270 apresentou desempenho operacional superior, como indicado pelo maior valor da recuperação e de fluxo específico quando comparada a matriz de água filtrada.

A maior rejeição de CYN em relação à rejeição de BFA pela membrana NF270 se relaciona principalmente com as características dos contaminantes. Sabe-se que a CYN é altamente hidrofílica, enquanto o BFA é altamente hidrofóbico, e que a massa molar da

CYN é superior ao do BFA e superior à MMC da membrana NF270. Como já discutido anteriormente, as moléculas hidrofílicas como a CYN fazem ligações hidrogênio com moléculas de água, favorecendo a rejeição, principalmente para membranas mais hidrofílicas, como a NF270. Em função das características das membranas, tais como permeabilidade em água pura, espessura da camada ativa, rugosidade, MMC, o rendimento operacional da membrana NF270 apresentou maior fluxo de permeado e recuperação quando comparada a membrana NF90, tanto nos experimentos com BFA, quanto nos experimentos de CYN.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

No presente trabalho, foi possível observar o comportamento operacional e eficiência de remoção dos perturbadores endócrinos (PEs) bisfenol-A (BFA), utilizando-se membrana de nanofiltração NF270 e a água filtrada da ETA Brasília como matriz de alimentação, e cilindrospermopsina (CYN), utilizando-se as membranas de nanofiltração NF270 e NF90, tendo como matrizes a água filtrada da ETA Brasília e água ultrafiltrada da ETA Lago Norte. Com base nos resultados obtidos são elencadas as seguintes conclusões:

- A rejeição de BFA obtida com a utilização da membrana de nanofiltração NF270 foi semelhante à relatada na literatura, com valor médio de rejeição de 63,5%. Com base nesse valor, sugere-se que a membrana NF270 seja aplicada somente ao tratamento de águas que apresentem baixas concentrações de BFA.
- As rejeições de CYN pela membrana NF270 foram superiores à rejeição de BFA, apresentando valor de 97,4% para a matriz de água filtrada e 98,9% para a matriz de água ultrafiltrada, sugerindo a pouca influência das matrizes na rejeição. Por outro lado, foram observadas diferenças importantes quanto ao desempenho operacional, com recuperação de cerca de 8% maior com o uso da matriz de água ultrafiltrada;
- A rejeição de CYN pela membrana NF90 foi de 99,4%, utilizando a matriz ultrafiltrada, portanto menos que 1% superior à rejeição apresentada pela membrana NF270 para a mesma matriz, porém com desempenho operacional cerca de 45% inferior ao da membrana NF270;
- As membranas NF270 e NF90 foram capazes de produzir permeado com concentrações médias de CYN inferiores a 1 µg/L, atendendo o valor máximo recomendado em águas para consumo pela Portaria de potabilidade n ° 2.914 (2011) do Ministério da Saúde, independentemente matriz. Considerando a elevada concentração de cilindrospermopsinas presente nas águas de alimentação usadas neste trabalho, sugere-se que a membrana NF270, pela rejeição apresentada e melhor desempenho operacional, é a mais indicada para tratamento avançado de água

contendo CYN e outras cianotoxinas de maior massa molecular, como é o caso das microcistinas.

- O mecanismo de exclusão de tamanho se mostrou predominante tanto na rejeição de BFA, quanto particularmente na rejeição de CYN, devido às massas moleculares de corte (MMC) das membranas de nanofiltração apresentarem-se inferior ao massa molecular da molécula. Acredita-se que matéria orgânica natural, bem com outros íons e compostos, presentes nas matrizes de alimentação contribuíram também para a predominância do mecanismo de exclusão de tamanho, em função da produção de depósitos e modificações na superfície ativa das membranas.

Considerando os resultados obtidos e as limitações experimentais enfrentadas nesta pesquisa, recomenda-se:

- Repetir os experimentos com a membrana NF270 utilizando matriz ultrafiltrada enriquecida com CYN no intuito de melhor avaliar o comportamento do fluxo de permeado;
- Avaliar o impacto do uso de pressões inferiores a 8 bar no desempenho operacional da membrana NF270 e sobre a rejeição de BFA;
- Realizar experimentos em escala piloto de longa duração com variação da MON no intuito de melhor avaliar o desenvolvimento dos depósitos orgânicos e desempenho operacional;
- Avaliar as influências do mecanismo de repulsão eletrostática ao variar o pH das matrizes de alimentação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, A., Eubig, P.A., Schantz, S.L. (2010). “Attention deficit/hyperactivity disorder: a focused overview for children's environmental health researchers.” *Environmental Health Perspectives*, **118** (12), 1646–1653.
- Aguiar, A.O. (2015). *Nanofiltration and reverse osmosis evaluation in gold acid mine drainage treatment aiming water reuse*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, MG, 83p.
- Alonso-Magdalena, P., Vieira, E., Soriano, S., Menes, L., Burks, D., Quesada, I., Nadal, A. (2010). “Bisphenol A exposure during pregnancy disrupts glucose homeostasis in mothers and adult male offspring.” *Environmental Health Perspectives*, **118**, 1243-1250.
- Alves, T. L. (2006). *Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação*. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, RJ, 210p.
- Al-Zoubi, H., Omar, W. (2009). “Rejection of salt mixtures from high saline by nanofiltration membranes.” *Korean Journal of Chemical Engineering*, **26**(3), 799-805.
- AMTA – American Membrane Technology Association. (2007). **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 abril de 2016.
- Apeldoorn, M.E., Egmond, H.P., Speijers, G.J.A. e Bakker, G.J.I. (2007). “Toxins of cyanobacteria.” *Molecular Nutrition & Food Research*, **51**, 7–60.
- APHA, AWWA, WEF. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22º Edição, AWWA, E.U.A.
- Aptel, P. e Buckley, C. A. (1996). “Categories of membrane operations”. IN: Mallevalle, J., Odendaal, P. E., Wiesner, M. R. (eds) *Water Treatment Membrane Processes*. American Water Works Association Research Foundation – AWWARF, Lynaise des Eaux – LdE, Water Research Commission – WRC, McGraw-Hill, New York, E.U.A., 2.1-2.24.

- Arnal, J.M., Sancho, M., Fayos, B.G., Lora, J. e Verdu, G. (2007). —Aquapot: UF real applications for water potabilization in developing countries. Problems, location and solutions adopted. *Desalination*, n. 204, p. 316-321.
- Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. 2nd edition. John Wiley & Sons Ltd. California. E.U.A. 545 p.
- Bannoud, A.H. (2001). “Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration.” *Desalination*, **137**, 133-139.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P. e Amy, G. (2004). “Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review.” *Water Research*, **38**(12), 2795-2809.
- 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**(1), 44–54.
- Ben-David, A., Bernstein, R., Oren, Y., Belfer, S., Dosoretz, C., Freger, V. (2010). “Facile surface modification of nanofiltration membranes to target the removal of endocrine-disrupting compounds.” *Journal of Membrane Science*, **357**, 152–159.
- Bergman, R. (2007). *Reverse osmosis and nanofiltration: AWWA manual*. American Water Works Association, E.U.A., 226p.
- Bergman, R.A. (2005). “Membrane Processes”. In: Randtke, S.J. e Horsley, M.B. (ed) *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, 13.1-13.49.
- Berry, J.P., Lind O. (2010). “First evidence of “paralytic shellfish toxins” and cylindrospermopsin in a Mexican freshwater system, Lago Catemaco, and apparent bioaccumulation of the toxins in tegogolos nails (*Pomacea patula catemacensis*).” *Toxicon*, **55**, 930-938.
- Bhandari, R.K, Deem, S.L., Holliday, D.F., Jandegian, C.M., Kassotis, C.D., Nagel, S.C., Tillitt, D.E., Saal F.S. e Rosenfeld, C.S. (2015). “Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species.” *General and Comparative Endocrinology*, **214**, 195–219.
- Bittencourt-Oliveira, M. C., Santos, V.P., Kujbida, P., Moura, A.N. (2011). “Cylindrospermopsin in water supply reservoirs in Brazil determined by immunochemical and molecular methods.” *Journal of Water Resource and Protection*, **3**, 349-355.

- Bláhová, L., Oravec, M., Marsalek, B., Sejnohova, L., Simek, Z. e Blaha, L. (2009). “The first occurrence of the cyanobacterial alkaloid toxin cylindrospermopsin in the Czech Republic as determined by immunochemical and LC/MS methods.” *Toxicon*, **53**, 519–524.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Rana, D., Matsuura, T., Tabe-Mohammadi, A. (2010). “Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater.” *Separation and Purification Technology*, **73**, 92–99.
- Borner, T. e Dittmann, E. (2005). “Molecular biology of cyanobacterial toxins.” In: Huisman, J., Matthijs, H.C.P. e Visser, P.M. (eds.) Harmful cyanobacteria. *Springer*, Berlin Heidelberg, New York, E.U.A., 25–40.
- BRASIL (2008). Resolução Anvisa RDC no 17, de 17 de março de 2008. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. *Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasil, DF, 18/03/08.
- BRASIL (2008). Resolução Anvisa RDC no 56, de 16 de novembro de 2012. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. *Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasil, DF, 21/11/2012.
- BRASIL (2011). Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. *Diário Oficial da União*, 14 de dez. de 2011, Seção I.
- Brede, C., Fjeldal, P., Skjjevrak, I., Herikstad, H. (2003). “Increased migration levels of bisphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing.” *Food Additives & Contaminants*, **20**, 684–689.
- Brient, L., Lengronne, M., Bormans, M. e Fastner, J. (2009). “First occurrence of cylindrospermopsin in freshwater in France.” *Environmental Toxicology*, **24**, 415–420.
- Bueno, M.Z. (2013). *Nanofiltração e Osmose Inversa Aplicadas à Remoção de Agrotóxicos (Carbamatos) em Águas de Abastecimento: Avaliação em Escala de*

- Bancada*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, SC, 194p.
- Calafat, A.M., Kuklennyik, Z., Reidy, J.A., Caudill, S.P., Ekong, J., Needham, L.L. (2005). “Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population.” *Environmental Health Perspectives*, **113**, 391-395.
- Camacho, F.P., Bongiovani, M.C, Arakawa, F.S., Shimabuku, Q.L., Vieira, A.M.S., Bergamasco, R. (2013). “Advanced processes of cyanobacteria and cyanotoxins
Campinas, M. e Rosa, M. J. (2010). —Evaluation of cyanobacterial cells removal and lysis by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* 70, 345–353.
- Carneiro, R.L. (2005). *Otimização de Cultivo de Microcystis aeruginosa Kütz Emend. Elekin e Cylindrospermopsis raciborskii (Woloszynska) Seenaya & Subba Raju (Cianobacteria) para a Produção de Padrões de Microcistina-LR e Cilindrospermopsina*. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia Vegetal, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 113p.
- Cartagena, P., Kaddouri, M.E., Cases, V., Trapote, A., Prats, D. (2013). “Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrientes and salinity from real waste water by combined MBR–NF/RO treatment.” *Separation and Purification Technology*, **110**, 132–143.
- Castle, L. (2007). *Chemical Migration into Food: An Overview of Chemical Migration and Food Contact Materials*. Elsevier, 1-13p.
- Chen, J. P., Mou, H., Wang, L. K. e Matsura, T. (2004). “Membrane Filtration”. In: Wang, L. k.; Hung, Y. T.; Shamas, N. K. (eds) Advanced physicochemical treatment processs, *Handbook of environmental engineering*, V4, New Jersey, E.U.A., 203-259.
- Comerton, A.M., Andrews, R.C., Bagley, D.M. (2009). “The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration.” *Water research*, **43**, 613–622.
- 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.
- Comissão Européia (2011). Diretiva 2014/81/EU, de 23 de junho de 2014.Regulamento Nº 10/2011, de 14 de janeiro de 2011. Altera o apêndice C do anexo II da Diretiva

- 2009/48/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à segurança dos brinquedos, relativamente ao bisfenol A. Jornal Oficial [da] União Européia. Bruxelas, L 183, 24 jul. 2014. 1p.
- Comissão Européia (2011). Regulamento de Execução N° 321/2011, de 01 de abril de 2011. Comissão das Comunidades Européia. Altera o Regulamento (UE) N° 10/2011 no que respeita à restrição da utilização de bisfenol A em mamadeiras de plástico. Jornal Oficial [da] União Européia. Bruxelas, L 87, 02 abr. 2011. 2p.
- Comissão Européia (2011). Regulamento N° 10/2011, de 14 de janeiro de 2011. Relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contato com os alimentos. Jornal Oficial [da] União Européia. Bruxelas, L 12, 15 jan. 2011. 89p.
- Comissão Européia (2018). Proposta relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). Jornal Oficial [da] União Européia. Bruxelas, 1 fev. 2018. 63p.
- Constantin, U.V. e Negulescu, I.I. (1991). *Synthesis and Characterization of Oligomers*. CRC Press, 103p.
- Coral, L.A, Proença, L.A.O., Bassetti, F.J., Lapolli, F.R. (2011). “Nanofiltration membranes applied to the removal of saxitoxin and congeners.” *Desalination and Water Treatment*, **27**, 8–17.
- Davey, C.J., Low, Z.X., Wirawan, R.H. Patterson, D.A. (2017). “Molecular weight cut-off determination of organic solvent nanofiltration membranes using poly (propylene glycol).” *Journal of Membrane Science*, **526**, 221–228.
- Davis, M.L. (2010). *Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice*. MacGraw- Hill Companies, Nova Iorque, E.U.A., 1301p.
- Dias, A.M., Dubow, M., Cardoso, I.P., Suzuki, L.E.A.S., Faria, L.C., Milani, I.C.B. (2012) “Características físico-químicas de águas minerais das regiões sul e sudeste do Brasil.” Anais do XXI Congresso de Iniciação Científica, Pelotas-RS, Brasil.
- Dias, R.V.A. (2014) *Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, MG, 158p.
- Dixon, M.B., Falconet, C., Ho, L., Chow, C.W.K., O’Neill, B.K., Newcombe, G. (2011). “Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated Waters.” *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 288–295.

- Dixon, M.B., Falconet, C., Ho, L., Chow, C.W.K., O'Neill, B.K., Newcombe, G. (2010). "Nanofiltration for the removal of algal metabolites and the effects of fouling." *Water Science & Technology*, **61**(5), 1189–1199.
- Dolar, D., Vukovic, A., Asperger, D., Kosutic, K. (2011). "Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes." *Journal of Environmental Sciences*, **23**, 1299–1307.
- Duranceau, S.J., Taylor, J.S. (2011). "Membranes". In: Edzwald, J.K. (ed) *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*. Mc Graw Hill, New York, EUA, 11.1-11.106.
- EFSA – European Food Safety Authority. (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. *EFSA Journal*, **13**(1), 3978.
- Eid, J.I., Eissa, S.M., El-Ghor, A.A. (2015) "Bisphenol A induces oxidative stress and DNA damage in hepatic tissue of female rat offspring." *The Journal of Basic and Applied Zoology*, **71**, 10-19.
- Environment Canada, 2009. *Consultation Document, Phenol, 4,40 -(1-methylethylidene) bis-(Bisphenol A)*. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/79A93C66-1EE0-4F72-89C1-114DFD7B7292/pba-eng.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2017.
- EPA (2014). *Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems*. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA-810F11001.
- Escalona, I., Grooth, J., Font, J. e Nijmeijer, K. (2014). "Removal of BPA by enzyme polymerization using NF membranes." *Journal of Membrane Science*, **468**, 192–201.
- Esteves, F. A. (1998). *Fundamentos de Limnologia*. Interciência, Rio de Janeiro, Brasil, 602 p.
- Falconer e Humpage, A.R. (2005). Health risk assessment of cyanobacterial (blue-green algal) toxins in drinking water." *Int J Environ Res Public Health*, **2**(1), 43–50.
- Falconer, I.R., Hardy, S.J., Humpage, A.R., Froschio, S.M., Tozer, G.J., Hawkins, P.R. (1999). "Hepatic and renal toxicity of the blue-green alga (cyanobacterium) *Cylindrospermopsis raciborskii* in male Swiss albino mice." *Environmental Toxicology*, **14**, 143–150.
- FILMTEC™ (2015a). —Formulário N° - 609-00378-0811 Membranes FILMTEC NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_082d/0901b803808

2d59b.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00378.pdf&fromPage=GetDoc>.

Acesso em: 03 de março de 2017.

FILMTEC™ (2015b). —Formulário N° - 609-00519-1206 Membranes FILMTEC NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0074/0901b803800749e1.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00519.pdf&fromPage=GetDoc>.

Acesso em: 03 de março de 2017.

Focazio, M. J.; Kolpin, D. W.; Barnes, K. K.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B. e Thurman, M. E. (2008). “A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources.” *Science of the total environmental*, **402**, 201-216.

Fujioka, T., Khan, S.J., Mcdonald, J.A. Roux, A., Poussade, Y., Drewes, J.E., Nghiem, L.D. (2013). “N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes: The importance of membrane characteristics.” *Desalination*, **316**, 67-75.

Ghiggi, F. F. (2011). *Tratamento de água para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração*. Trabalho de diplomação em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de engenharia química, Porto Alegre, 39p.

Gijsbertsen-Abrahamse, A.J., Schmidt, W., Chorus, I., Heijman, S.G.J. (2006). “Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration.” *Journal of Membrane Science*, **276**, 252–259.

Goncharuk, V.V., Kavitskaya, A.A., Skil’skaya, M.D. (2011). “Nanofiltration in Drinking Water Supply”. *Journal of Water Chemistry and Technology*, **33**(1), 37-54.

Google Maps. (2017). Mapa da Estação de Tratamento de Água de Brasília. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/place/ETA+Bras%C3%ADlia+-+CAESB/@-15.7775959,47.9067074,185m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x0:0x23838515fc6be97!8m2!3d-15.777767!4d-47.906527>>. Acesso em: 1 de maio de 2018.

Habert, A.C., Borges, C.P. e Nóbrega, R. (2006). *Processos de separação com membranas*. E-Papers, Rio de Janeiro, Brasil, 180p.

Harada, K., Ohtani, I., Iwamoto, K., Suzuki, M., Watanabe, M.F., Watanabe, M. e Terao, K. (1994). “Isolation of cylindrospermopsin from a cyanobacterium *Umezakia natans* and its screening method.” *Toxicon*, **32**, 73–84.

- He, Y. Miao, M., Wu, C., Yuan, W., Gao, E., Zhou, Z, Li, D.K. (2009). “Occupational exposure levels of bisphenol A among Chinese workers.” *Journal of Environmental Health*, **51**, 432-436.
- Hitzfeld, B.C., Hoger, S.S e Dietrich, D.R. (2000). “Cyanobacterial toxins: removal during drinking treatment, and human risk assessment.” *Environmental Health Perspective*, **108**(1), 113-122.
- Hoffmann, M., Fiedor, E. e Ptak, A. (2017). “Bisphenol A and its derivatives tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A induce apelin expression and secretion in ovarian cancer cells through a peroxisome proliferator-activated receptor gamma-dependent mechanism.” *Toxicology Letters*, **269**, 15–22.
- Huang, Y.Q., Zheng, C.K., Bouwman, J. S., Barra, H., Wahlström, R., Neretin, B.L., Wong, M.H. (2012). “Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts.” *Environment International*, **42**, 91-99.
- Humpage, A.R. e Falconer, I.R. (2003). “Oral toxicity of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin in male swiss albino mice: determination of no observed adverse effect level for deriving a drinking water guideline value.” *Environmental Toxicology*, **18**, 94-103.
- Humpage, A.R., Fenech, M., Thomas, P., Falconer, I.R. (2000). “Micronucleus induction and chromosome loss in transformed human white cells indicate clastogenic and aneugenic action of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin.” *Mutation Research*, **472**, 155-161.
- Hunt, P.A., Susiarjo, M., Rubio, C. e Hassold, T.J. (2009). “The bisphenol A experience: a primer for the analysis of environmental effects on mammalian reproduction.” *Biology of Reproduction*, **81**, 807-813.
- Jiang, J.Q., Zhou, Z. e Sharma, V.K. (2013). “Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - a review from global views.” *Microchemical Journal*, **110**, 292–300.
- Kabuto, H., Hasuike, S., Minagawa, N., Shishibori, T. (2003). “Effects of bisphenol A on the metabolisms of active oxygen species in mouse tissues.” *Environmental Research*, **93**, 31–35.
- Kang, J.H., Kito, K., Kondo, F. (2003). “Factors influencing the migration of bisphenol A from cans.” *Journal of Food Protection*, **66**, 1444–1447.

- Keri, R.A., Ho, S.M., Hunt, P.A., Knudsen, K.E., Sot, A.M., Prins, G.S. (2007). "An evaluation of evidence for the carcinogenic activity of bisphenol A." *Reproductive Toxicology*, **24**, 240-252.
- Kim, S., Kim, J. (2006). "Rejection of endocrine disrupters contained in biologically treated sewage by nanofiltration." *The Korean Journal of Chemical Engineering*, **23**(5), 747-752.
- Kinnear, S. (2010). "Cylindrospermopsin: a decade of progress on bioaccumulation research." *Marine Drugs*, **8**, 542–564.
- Kleywegt, C., Pileggi, V., Yang, P., Hao, C., Zhao, X., Rocks, C., Thach, S., Cheung, P. e Whitehead, B. (2011). "Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency." *Science of the Total Environment*, **409**, 1481–1488.
- Kokocin´ski, M., Dziga, D., Spooł, L., Stefaniak, K., Mankiewicz-Boczek, J., Meiluoto, J. (2009). "First report of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin in the shallow eutrophic lakes of western Poland." *Chemosphere*, **74**, 669–675.
- Lan, H.C., Lin, I.W., Yang, Z.J., Lin, J.H., 2015. Low-dose Bisphenol A Activates Cyp11a1 Gene Expression and Corticosterone Secretion in Adrenal Gland via the JNK Signaling Pathway. *Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology*, **148**, 26-34.
- Lankoff, A., Wojcik, A., Lisowska, H., Bialczyk, J., Dziga, D., Carmichael, W.W. (2007). "No induction of structural chromosomal aberrations in cylindrospermopsin-treated CHO-K1 cells without and with metabolic activation." *Toxicol*, **50**, 1105–1115.
- Latini, G., Knipp, G., Mantovani, A., Marcovecchio, M.L., Chiarelli, F., Soder, O. (2010). "Endocrine disruptors and human health." *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, **10**, 846–55.
- Lee, J., Walker, H.W. (2008). "Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-LR by ultrafiltration membranes." *Journal of Membrane Science*, **320**, 240–247.
- Lee, S., Suk, K., Kim, I.K., Jang, I.S., Park, J.W., Johnson, V., Kwon, T.K., Choi, B.J., Kim, S.H. (2008). "Signaling pathways of bisphenol A-induced apoptosis in hippocampal neuronal cells: role of calcium-induced reactive oxygen species, mitogen-activated protein kinases, and nuclear factor-kappaB." *Journal of Neuroscience Research*, **86**, 2932-2942.

- Leusch, F.D.L., Khan, S.J., Laingam, S., Prochazka, E., Froscio, S., Trinh, T., Chapman, H.F., Humpage, A. (2014). “Assessment of the application of bioanalytical tools as surrogate measure of chemical contaminants in recycled water.” *Water Research*, **49**, 300-315.
- Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T. (2008). *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Nova Jersey, EUA. 989p.
- Liporoni, L.M. (2012). *Estudo preliminar da qualidade da água do Lago Paranoá, Brasília – DF, utilizando um modelo de qualidade de água bidimensional. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 188p.
- Liu, F., Hashim, N.A., Liu, Y., Abed, M.R.M., Li, K. (2011a). “Progress in the production and modification of PVDF membranes”. *Journal of Membrane Science*, **375**, 1-27.
- Liu, M., Lu, Z., CHEN, Z., Yu, S., Gao, C. (2011). “Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse.” *Desalination*, **281**, 372-378.
- Mänttari, M., Pekuri, T., Nyström, M. (2004). “NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry.” *Journal of Membrane Science*, **242**, 107–116.
- Marzec, M.H. (2006). “Characterization of phytotoxins produced by cyanobacteria.” *Oceanological and Hydrobiological Studies*, **35**, 85–109.
- Masten, S. (2000). *Cylindrospermopsin: Review of Toxicological Literature*. Integrated Laboratory Systems.
- Mazo, J., Enriquez, B.M.A., Lopez, G.J, Fernandez, L.L.A, Felici, D.M. (2013). “Endocrine disruptors, gene deregulation and male germ cell tumors.” *The International Journal of Developmental Biology*. **57**, 225–39.
- MDH, Departamento de Saúde de Minnesota. (2014). Bisphenol A in Drinking Water. Disponível em: <<http://www.health.state.mn.us/divs/eh/risk/guidance/gw/bpainfosheet.pdf>>. Acesso em: 28 de junho de 2018.
- Michałowicz, J. (2014) “Bisphenol A – sources, toxicity and biotransformation.” *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **37**, 738-758.
- Mierzwa, J.C. (2006). “Processos de separação por membranas para tratamento de água”. In: Pádua, V.L. (coord) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e*

microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. ABES/RJ, Sermograf, Belo Horizonte, MG, 335-379.

- Mody, A.J. (2004). *Feasibility of using nanofiltration as a polishing process for removal of Cyanobacterial exudates from treated surface water*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Sul da Flórida, Departamento de Engenharia Ambiental, Flórida, USA, 118p.
- Mondal, S. e Wickramasinghe, R. (2008). —Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranesl. *Journal of Membrane Science* 322,162–170.
- Montagner, C.C. e Jardim, W. (2011). “Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil).” *Journal of Brazilian Chemistry Society*, **22**(8), 1452-1462.
- Moreira, M., Aquino, S., Coutrim, M., Silva, J., Afonso, R. (2011). “Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS).” *Environmental Technology*, **32**(12), 1409-1417.
- Nghiem, L.D., Hawkes, S. (2007). “Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size.” *Separation and Purification Technology*, **57**,176–184.
- Nghiem, L.D., Schäfer, (2006). A.I. “Critical risk points of nanofiltration and reverse osmosis processes in water recycling applications.” *Desalination*, **187**, 303–312.
- Nghiem, L.D., Vogel, D., Khan, S. (2008). “Characterizing humic acid *fouling* of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator.” *Water Research*, **42**, 4049-4058.
- Ohtani, I., Moore, R.E., Runnegar, M.T.C. (1992). “Cylindrospermopsin: A potent hepatotoxin from the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*.” *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 7941–7942.
- Onstad, G.D., Strauch, S., Meriluoto, J., Codd, G.A., Gunten, U. (2007). “Selective oxidation of key functional groups in cyanotoxins during drinking water ozonation.” *Environmental Science and Technology*, **41**, 4397–4404.
- Paerl, H.W. e Huisman, J. (2009). “Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms.” *Environmental Microbiology Reports*, **1**, 27–37.
- Park, S.Y. e Choi, J. (2009). “Genotoxic effects of nonylphenol and bisphenol a exposure in aquatic biomonitoring species: *freshwater crustacean, daphnia magna, and*

- aquatic midge, chironomus riparius.*” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **83**, 463–468.
- Pearson, L., Mihali, T., Moffitt, M., Kellmann, R. e Neilan, B. (2010). “On the chemistry toxicology and genetics of the cyanobacterial toxins microcystin nodularin saxitoxin and cylindrospermopsin.” *Marine Drugs*, **8**, 1650–1680.
- Peig, D.B. (2013). “Osmose Reversa – Fundamentos, Operação e Manutenção”. *Apresentação Fibria Aracruz – Setembro/2013*. Comunicação Pessoal.
- Pereira, A.R. (2015). “*Remoção de cilindrospermopsina por carvão ativado granular e nanofiltração no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala de bancada*”. Trabalho de conclusão de curso, Universidade de Brasília Engenharia Ambiental, Brasília, DF, 92p.
- Peretz, J., Vrooman, L., Ricke, W.A., Hunt, P.A., Ehrlich, S., Hauser, R., Padmanabhan, V., Taylor, H.S., Swan, S.H., VandeVoort, C.A., Flaws, J.A. (2014). “Bisphenol a and reproductive health: update of experimental and human evidence, 2007–2013.” *Environ Health Perspect*, **122**, 775–786.
- Preußel, K., Stuken, A., Wiedner, C., Chorus, I., Fastner, J. (2006). “First report on cylindrospermopsin producing *Aphanizomenon flos-aquae* (Cyanobacteria) isolated from two German lakes.” *Toxicon*, **47**, 156-162.
- Richards, L.A., Richards, B., Schäfer, A.I. (2011). “Renewable energy powered membrane technology: Salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis.” *Journal of Membrane Science*, **369**, 188–195.
- Rochestera, J.R., Boldena, A.L., Kwiatkowski, C.F. (2017). “Prenatal exposure to bisphenol A and hyperactivity in children: a systematic review and meta-analysis.” *Environment International*, **114**, 343-356.
- Rohani, R., Hyland, M., Patterson, D. (2011). “A refined one-filtration method for aqueous based nanofiltration and ultrafiltration membrane molecular weight cut-off determination using polyethylene glycols.” *Journal of Membrane Science*, **382**, 278–290.
- Roitt, I. (1984). *Essential immunology*. 5th edition. Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, p. 381.
- Rojas, J.C., Moreno, B. Garralón, G., Plaza, F., Pérez, J., Gómez, M.A. (2008). “Potabilization of low NOM reservoir water by ultrafiltration spiral wound membranes.” *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 593-598.

- Rucker, J., Stuken, A., Nixdorf, B., Fastner, J., Chorus, I., Wiedner, C. (2007). “Concentrations of particulate and dissolved cylindrospermopsin in 21 Aphanizomenon-dominated temperate lakes.” *Toxicon*, **50**, 800–809.
- Saal, F.S., Nagel, S.C., Coe, B.L., Angle, B.M., Taylor, J.A. (2012). “The estrogenic endocrine disrupting chemical bisphenol A (BPA) and obesity.” *Molecular and Cellular Endocrinology*, **354**, 74-84.
- Santhi, V., Sakai, N., Ahmad, E., Mustafa, A. (2012). “Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water.” *Science of the Total Environment*, 427-428, 332-338.
- Schleicher, A.T. (2013). “*Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano.*” Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 107p.
- Schneider, R.P., Tsutiya, M.T. (2001). *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. 1ª Ed. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo. 234p.
- Scott, K. (1995). *Handbook of Industrial Membrane*. Elsevier Advanced Technology, U.K., 945 p.
- Seawright, A.A., Nolan, C.C., Shaw, G.R., Chiswell, R.K., Norris, R.L., Moore, M.R., Smith, M.J. (1999). “The oral toxicity for mice of the tropical cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska).” *Environmental Toxicology*, **14**, 135–142.
- Shaw, G.R., Sukenik, A., Livine, A., Chiswell, R.K., Smith, M.J., Seawright, A.A., Norris, R.L., Eaglesham, G.K., Moore, M.R. (1999). “Blooms of the cylindrospermopsin containing cyanobacterium, *Aphanizomenon ovalisporum* (Forti), in newly constructed lakes, Queensland, Australia.” *Environmental Toxicology*, **14**, 167–177.
- Shen, J., Mkong, G., Abbt-Braun, G., Ceppi, S. L., Richards, B. S., Schäfer, A. I. (2015). “Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania.” *Separation and Purification Technology*, **149**, 349–361.
- Silver, M.K., O’Neill, M.S., Sowers, M.F.R., Park, S.K. (2011). “Urinary bisphenol A and type-2 diabetes in U.S. adults: data from NHANES 2003-2008.” *Plos One*, **6**, e26868.

- Simões, C.P.P. (2015). “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.
- Singh, R. (2006). Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations. Elsevier Science & Technology Books, 384p.
- Sodré, F.F., Pescara, I.C., Montagner, C.C., Jardim, W.F. (2010). “Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry.” *Microchemical Journal*, **96**(1), 92-98.
- Song, M. Liang, D., Liang, Y., Chen, M., Wang, F., Wang, H. e Jiang. G. “Assessing developmental toxicity and estrogenic activity of halogenated bisphenol A on zebrafish (*Danio rerio*).” *Chemosphere*, **112**, 275–281.
- Sousa, V.S, Lucas, H., Teixeira, M.R. (2010). “Nanofiltration performance to remove microcystins from water for human consumption at a pilot scale.” Anais do IWA World Water Congress and Exhibition, Montreal, Canadá.
- Spadoto, M. (2013). “Análise dos efeitos tóxicos do nonilfenol e bisfenol-A em organismos de água doce”. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, 118p.
- Staples, C. A., Dorn, P. B., Klecka, G. M., O’Block, S. T. e Harris, L. R. (1998). “A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A”. *Chemosphere*, **36**, 2149-2173.
- Straser, A., Filipic, M., Zegura, B. (2011). “Genotoxic effects of the cyanobacterial hepatotoxin cylindrospermopsin in the HepG2 cell line.” *Archives of Toxicology*, **85**, 1617–1626.
- Teixeira, M.R, Sousa, V.S. (2013). “Fouling of nanofiltration membrane: Effects of NOM molecular weight and microcystins.” *Desalination*, **315**,149–155.
- Teixeira, M.R., Rosa, M.J. (2005). “Microcystins removal by nanofiltration membranes.” *Separation and Purification Technology*, **46**, 192–201.
- Teixeira, M.R., Rosa, M.J. (2016a). “Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration.” *Water Research*, **40**, 2837–2846.
- Teixeira, M.R., Rosa, M.J. (2016b).” Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal.” *Water Research*, **40**, 3612–3620.

- Terao, K., Ohmori, S., Igarashi, K., Ohtani, I., Watanabe, M.F., Harada, K.I., Ito, E. e Watanabe, M. (1994). "Electron microscopic studies on experimental poisoning in mice induced by cylindrospermopsin isolated from blue-green alga *Umezakia natans*." *Toxicon*, **32**, 833–843.
- Tu, K.L, Nghiem, L.D, Chivas, A.R. (2011). "Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes." *Chemical Engineering Journal*, **168**, 700–706.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency – USEPA (2005). "Membrane Filtration Guidance manual". EPA 815-R-06-009. Disponível em: <http://water.epa.gov/infrastructure/sustain/upload/2003_03_03_disinfection_lt2_guide_lt2_membranefiltration_final.pdf>. Acesso em: 07 março de 2017.
- USEPA (2005). *Membrane filtration guidance manual*. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA 815-R-06-009.
- USEPA (2014). *Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems*. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA-810F11001.
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C. (1999). "Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration". *Journal of Membrane Science*, **156**, 29-41.
- Vandenberg, L., Chahoud, I., Heindel, J. Padmanabhan, P., Schoenfelder, G. (2010). "Urinary, circulating and tissue biomonitoring studies indicate widespread exposure to bisphenol A." *Environmental Health Perspectives*, **118**, 1055-1070.
- Vogel, D., Simon, A., Alturki, A.A., Bilitewski, B., Priced, W.E. Nghiem, L.D. (2010). "Effects of fouling and scaling on the retention of trace organic contaminants by a nanofiltration membrane: The role of cake-enhanced concentration polarization." *Separation and Purification Technology*, **73**, 256–263.
- Walker, H.W. (2015). *Harmful Algae Blooms in Drinking Water: Removal of Cyanobacterial Cells and Toxins*. CRC Press, 145p.
- Welker, M., Fastner, J., Erhard, M. & von Döhren, H. (2002). "Application of MALDI-TOF MS in cyanotoxin research." *Environmental Toxicology*, **17**, 367–374.
- Westrick, J.A., Szlag, D.C., Southwell, B.J., Sinclair, J. (2010). "A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **397**, 1705–1714.
- Xi, W., Wan, H.T., Zhao, Y.G., Wong, M.H., Giesy, J.P., Wong, C.K. (2011). "Effects of perinatal exposure to bisphenol A and di(2-ethylhexyl)-phthalate on gonadal

- development of male mice.” *Environmental Science and Pollution Research International*, **19**, 2515–2527.
- Xia, S.; Nan, J.; Liu, R. e Guiabi, L. (2004). —Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China. *Desalination* **170**, 41-47.
- Xu, P., Drewes, J.E., Kim, T., 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.
- Yang, Y.J., Hong, Y., Oh, S., Park, M., Kim, H. e Leem, J. (2009). “Bisphenol A exposure is associated with oxidative stress and inflammation in post-menopausal women.” *Environmental Research*, **109**, 797-801.
- 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.
- Young, F.M., Micklem, J., Humpage, A.R. (2008). “Effects of blue-green algal toxin cylindrospermopsin (CYN) on human granulosa cells *in vitro*.” *Reproductive Toxicology*, **25**, 374–380.
- Yüksel, S., Kabay, N. e Yüksel, M. (2013). “Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration(NF) and reverse osmosis (RO) membranes.” *Journal of Hazardous Materials*, **263**, 307– 310.
- Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J.P. (2006). “Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production”. *Water Research*, **40**, 3793-3799.
- Zielinska, M., Bułkowska, K., Cydzik-Kwiatkowska, A., Bernat, K., Wojnowska-Baryła, I. (2016). “Removal of bisphenol A (BPA) from biologically treated wastewater by microfiltration and nanofiltration.” *International Journal of Environmental Science and Technology*, **13**, 2239–2248.

APÊNDICES

APÊNDICE A – DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS COM BISFENOL-A

Tabela A.1 – Dados operacionais dos experimentos com bisfenol-A, membrana NF270, matriz de água filtrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF270-0	0,00	8,01	7,30	0,23	7,43	6,60	3,88	2,72	62,77	53,17	20,20
	1,00	8,00	7,29	0,23	7,42	6,58	3,86	2,72	62,82	53,03	20,10
	2,00	8,00	7,30	0,23	7,42	6,60	3,86	2,74	63,14	53,67	20,30
	4,00	7,95	7,25	0,23	7,37	6,64	3,86	2,78	64,15	55,50	20,80
	6,00	7,91	7,21	0,23	7,33	6,68	3,86	2,82	65,08	58,30	21,80
	8,00	7,89	7,18	0,25	7,29	6,69	3,84	2,84	65,63	57,78	21,30
	12,00	7,82	7,12	0,25	7,22	6,70	3,82	2,88	66,46	57,50	20,80
	24,00	7,73	7,00	0,23	7,14	6,74	3,80	2,94	67,85	59,31	21,10
	28,00	7,68	7,00	0,23	7,11	6,75	3,78	2,97	68,54	60,97	21,60
	30,00	7,68	6,98	0,23	7,11	6,78	3,79	3,00	69,18	62,41	22,00
	36,00	7,60	6,90	0,24	7,01	6,74	3,74	3,00	69,23	59,68	20,70
	48,00	7,65	6,90	0,26	7,02	6,69	3,72	2,97	68,45	56,17	19,30
NF270-1	0,00	8,00	7,27	0,23	7,41	6,37	3,40	2,97	68,54	60,34	21,30
	1,00	8,00	7,30	0,23	7,42	6,40	3,40	3,00	69,23	61,59	21,60
	2,00	7,98	7,25	0,25	7,37	6,35	3,39	2,96	68,31	60,77	21,60
	4,00	7,90	7,19	0,24	7,31	6,40	3,40	3,00	69,23	63,98	22,70
	6,00	8,09	7,30	0,23	7,47	6,47	3,42	3,05	70,38	68,26	24,10
	8,00	8,09	7,31	0,24	7,46	6,50	3,42	3,08	71,12	65,96	22,80
	12,00	8,10	7,35	0,27	7,46	6,62	3,44	3,19	73,52	64,50	21,20
	24,00	8,00	7,28	0,24	7,40	6,56	3,38	3,18	73,38	69,00	23,20
	28,00	7,92	7,20	0,23	7,33	6,56	3,36	3,20	73,75	72,26	24,40
	30,00	7,95	7,30	0,23	7,40	6,59	3,37	3,22	74,31	73,80	24,80
	36,00	8,00	7,25	0,26	7,37	6,65	3,38	3,27	75,51	69,78	22,70
	48,00	8,05	7,28	0,24	7,43	6,58	3,38	3,20	73,85	70,64	23,70

Tabela A.1 – Dados operacionais dos experimentos com bisfenol-A, membrana NF270, matriz de água filtrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF270-2	0,00	8,00	7,00	0,22	7,28	7,05	3,58	3,47	80,08	76,60	23,70
	1,00	8,00	6,90	0,25	7,20	6,99	3,56	3,43	79,15	76,24	23,90
	2,00	7,98	6,91	0,26	7,19	7,01	3,58	3,43	79,06	76,93	24,20
	4,00	7,90	6,89	0,25	7,14	6,97	3,56	3,41	78,69	77,36	24,50
	6,00	7,80	6,80	0,25	7,05	6,97	3,56	3,41	78,74	79,01	25,10
	8,00	7,80	6,80	0,25	7,05	6,98	3,55	3,43	79,15	79,69	25,20
	12,00	7,70	6,70	0,27	6,93	6,98	3,53	3,45	79,62	75,12	23,30
	24,00	7,70	6,61	0,24	6,92	6,94	3,52	3,42	78,92	79,46	25,20
	28,00	7,60	6,60	0,24	6,86	6,90	3,47	3,43	79,15	80,51	25,50
	30,00	7,60	6,58	0,23	6,86	6,92	3,47	3,45	79,62	83,76	26,50
	36,00	7,55	6,50	0,26	6,77	6,93	3,46	3,47	80,12	78,23	24,30
	48,00	7,60	6,60	0,22	6,88	6,90	3,46	3,44	79,38	81,29	25,80
NF270-3	0,00	8,00	7,00	0,23	7,28	6,92	3,88	3,04	70,15	65,51	23,00
	1,00	8,00	7,00	0,23	7,28	6,93	3,85	3,08	71,08	67,06	23,30
	2,00	8,00	7,00	0,23	7,27	6,93	3,85	3,08	71,08	67,76	23,60
	4,00	7,95	6,93	0,23	7,22	6,93	3,81	3,12	72,00	69,58	24,00
	6,00	7,90	6,85	0,23	7,15	6,92	3,80	3,12	72,00	70,54	24,40
	8,00	7,75	6,70	0,24	6,99	6,92	3,80	3,12	72,00	71,51	24,80
	12,00	7,70	6,62	0,25	6,91	6,93	3,77	3,16	72,92	73,14	25,10
	24,00	7,75	6,70	0,26	6,97	6,94	3,82	3,12	71,91	71,42	24,80
	28,00	7,70	6,65	0,24	6,94	6,92	3,80	3,12	72,00	72,00	25,00
	30,00	7,70	6,60	0,24	6,92	6,92	3,80	3,12	72,00	72,43	25,20
	36,00	7,70	6,60	0,27	6,89	6,92	3,82	3,10	71,54	71,96	25,20
	48,00	8,00	6,90	0,28	7,18	6,90	3,85	3,05	70,38	67,56	23,80

Tabela A.1 – Dados operacionais dos experimentos com bisfenol-A, membrana NF270, matriz de água filtrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF270-4	0,00	8,00	6,70	0,18	7,17	6,87	4,25	2,62	60,46	58,43	24,00
	1,00	7,85	6,55	0,23	6,98	6,90	4,22	2,68	61,85	61,01	24,60
	2,00	7,80	6,50	0,23	6,92	6,89	4,18	2,71	62,54	61,48	24,50
	4,00	7,70	6,40	0,23	6,82	6,87	4,15	2,72	62,77	62,77	25,00
	6,00	7,60	6,30	0,23	6,72	6,90	4,14	2,76	63,69	64,64	25,50
	8,00	7,50	6,20	0,23	6,62	6,92	4,12	2,80	64,62	66,36	25,90
	12,00	7,40	6,10	0,25	6,50	6,86	4,06	2,80	64,62	67,55	26,50
	24,00	7,30	6,05	0,22	6,46	6,86	4,00	2,86	66,00	70,22	27,10
	28,00	7,20	6,00	0,22	6,38	6,84	3,97	2,88	66,37	71,86	27,70
	30,00	7,15	5,97	0,23	6,33	6,82	3,96	2,86	66,00	71,88	27,90
	36,00	7,15	5,95	0,25	6,31	6,84	3,96	2,88	66,46	72,60	28,00
	48,00	7,15	5,90	0,22	6,31	6,81	3,94	2,87	66,32	72,87	28,20

Tabela A.2 – Dados de qualidade dos experimentos com bisfenol-A, membrana NF270, matriz de água filtrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cond. concentrado ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cond. Permeado ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimetação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF270-0	0	14,61	17,97	2,40	7,20	8,90	0,70	6,30	6,50	5,90	3,10	2,10	-0,40
	1	13,24	19,62	2,50	6,40	9,80	0,80	6,30	6,50	5,90	1,40	2,40	-0,60
	2	12,95	16,42	4,55	6,30	8,10	1,90	6,40	6,50	6,10	2,10	2,60	-0,60
	4	12,33	16,21	3,53	6,00	8,00	1,30	6,40	6,60	6,10	1,90	2,70	0,30
	6	11,58	16,42	4,91	5,60	8,70	2,10	6,40	6,60	6,00	1,30	2,00	-0,50
	8	12,81	16,52	4,11	5,80	8,10	1,60	6,40	6,60	6,00	1,50	2,10	0,00
	12	12,85	18,50	7,05	6,20	9,00	3,20	6,40	6,70	6,20	2,10	1,90	0,26
	24	17,48	20,20	3,09	8,70	10,10	1,10	6,40	6,70	6,20	1,80	2,80	-0,20
	28	12,22	29,00	2,97	5,90	14,80	1,00	6,50	6,80	6,30	1,90	4,00	-0,10
	30	14,22	19,09	6,90	9,50	12,20	3,10	6,40	6,70	6,20	3,20	3,80	0,36
	36	13,83	17,36	4,96	6,80	8,60	2,10	6,60	6,90	6,30	1,70	3,00	1,20
48	17,10	18,00	5,62	8,40	9,00	2,40	6,40	6,90	6,20	1,70	4,00	0,20	
NF270-1	0	10,49	17,27	3,76	5,00	8,40	1,50	6,70	6,90	6,60	0,81	1,50	-0,80
	1	10,55	14,88	3,21	5,10	7,30	1,20	6,80	7,00	6,60	0,60	1,30	-0,70
	2	10,63	15,84	3,32	5,70	7,90	1,20	6,80	6,90	6,30	0,40	1,30	-0,50
	4	10,83	16,11	6,25	5,20	8,00	2,80	6,90	6,30	6,90	0,40	1,00	-0,80
	6	10,89	15,35	3,45	5,20	7,70	1,30	6,93	6,93	6,21	0,70	1,10	-0,40
	8	16,95	18,06	3,40	8,40	9,00	1,30	6,91	7,02	6,24	2,20	1,10	0,30
	12	12,84	16,67	3,44	6,10	8,30	1,30	6,79	7,18	6,50	0,90	2,70	-0,10
	24	11,24	16,86	3,98	5,40	8,40	1,70	6,81	7,25	6,21	3,30	1,30	0,10
	28	12,99	17,09	3,59	6,40	8,50	1,40	6,83	7,01	6,42	2,10	1,30	-0,30
	30	11,34	19,08	4,84	5,40	9,40	2,10	7,19	7,01	6,43	2,00	1,70	-0,20
	36	12,95	17,14	3,78	6,30	8,50	1,50	6,82	6,99	6,38	1,00	2,30	1,00
48	11,78	18,59	3,82	5,70	9,70	1,50	6,96	6,99	6,45	4,10	2,70	0,00	

Tabela A.2 – Dados de qualidade dos experimentos com bisfenol-A, membrana NF270, matriz de água filtrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação (μS/cm)	Cond. concentrado (μS/cm)	Cond. Permeado (μS/cm)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimetação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF270-2	0	9,85	15,31	3,86	4,60	7,50	1,50	6,60	6,70	5,90	0,40	1,15	-0,60
	1	14,85	16,32	4,40	7,30	8,10	1,80	6,30	6,70	6,20	0,45	1,18	-0,58
	2	11,66	14,67	3,97	5,60	7,20	1,60	6,40	6,70	6,10	0,45	1,15	-0,55
	4	11,06	11,66	3,94	5,30	7,60	1,50	6,50	6,80	6,00	0,35	1,05	-0,58
	6	12,99	14,87	3,96	6,30	7,40	1,60	6,60	6,80	6,00	0,28	1,10	-0,58
	8	10,97	15,10	4,07	5,30	7,40	1,60	6,40	6,70	6,10	0,25	0,80	-0,53
	12	10,61	15,46	4,82	5,10	7,70	2,00	6,50	6,70	6,20	0,25	0,78	-0,53
	24	11,62	15,75	4,11	5,50	7,60	1,60	6,40	6,70	6,20	0,18	0,75	-0,58
	28	12,61	16,01	4,08	6,20	7,90	1,60	6,40	6,70	6,20	0,30	0,68	-0,65
	30	12,81	15,59	4,12	6,20	7,70	1,60	6,60	7,00	6,20	0,33	0,68	-0,65
	36	11,25	16,26	4,21	5,40	8,00	1,70	6,50	6,80	6,40	0,33	0,70	-0,65
48	12,26	16,70	4,37	5,90	8,20	1,70	6,50	6,80	6,30	0,28	0,63	-0,68	
NF270-3	0	11,76	17,51	2,78	5,60	8,60	0,90	6,60	6,90	6,10	0,70	1,50	-0,40
	1	11,94	17,43	3,14	5,80	8,60	1,10	6,70	7,00	6,10	0,70	1,48	-0,55
	2	12,16	17,45	3,34	5,80	8,60	1,20	6,60	7,00	6,10	0,65	1,70	-0,38
	4	12,21	17,66	3,93	5,90	8,80	1,40	6,60	6,90	6,10	0,43	1,43	-0,38
	6	16,36	17,54	3,51	8,10	8,70	1,30	6,60	7,00	6,10	0,55	1,68	-0,55
	8	13,50	17,64	5,03	6,60	9,70	2,70	6,70	6,80	6,30	0,55	1,40	-0,58
	12	12,76	17,61	4,99	6,20	8,70	2,10	6,60	6,90	6,30	0,48	1,35	-0,58
	24	12,52	18,02	3,71	6,10	8,90	1,40	6,70	7,00	6,40	0,63	1,43	-0,58
	28	12,52	18,15	3,95	6,20	9,00	1,60	6,70	7,00	6,20	0,43	1,30	-0,58
	30	12,66	18,30	4,07	6,10	9,00	1,60	6,60	6,80	6,30	0,45	1,40	-0,55
	36	12,25	18,06	3,92	5,90	9,00	1,50	6,60	6,80	6,30	0,43	1,20	-0,58
48	12,11	17,77	4,20	6,20	8,80	1,80	6,60	6,80	6,30	0,45	1,35	-0,50	

Tabela A.2 – Dados de qualidade dos experimentos com bisfenol-A, membrana NF270, matriz de água filtrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação (μS/cm)	Cond. concentrado (μS/cm)	Cond. Permeado (μS/cm)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimentação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF270-4	0	15,24	18,77	4,59	7,10	9,00	1,90	6,60	6,70	5,80	0,60	1,18	-0,98
	1	13,75	19,06	3,37	6,80	9,50	1,30	6,70	6,80	6,00	0,60	1,40	-0,93
	2	14,11	20,10	3,48	6,80	10,00	1,30	6,80	6,80	6,20	0,65	1,33	-0,88
	4	13,96	21,00	4,24	6,80	10,40	1,70	6,70	6,80	6,20	0,58	1,30	-0,78
	6	13,98	20,40	4,70	6,80	10,20	1,90	6,80	6,90	6,20	0,63	1,13	-0,85
	8	14,17	20,30	4,70	6,90	10,10	1,40	6,80	6,80	6,20	0,60	1,15	-0,83
	12	14,38	16,62	2,20	7,00	9,70	2,20	6,70	6,80	6,20	0,65	1,03	-0,90
	24	14,45	21,00	5,01	7,00	10,50	2,10	6,50	6,90	6,20	0,48	1,33	-0,90
	28	15,15	20,20	4,07	7,40	10,00	1,60	6,70	7,00	6,40	0,43	1,05	-1,00
	30	14,60	19,89	4,66	7,10	9,90	1,90	6,90	7,00	6,30	0,45	1,25	-1,00
	36	14,46	20,80	4,60	7,00	10,30	1,90	6,90	7,00	6,30	0,45	1,08	-1,00
48	15,10	21,30	4,33	7,30	10,60	1,70	6,80	6,90	6,40	0,40	1,08	-0,88	

Tabela A.3– Dados de permeabilidade obtidos anteriormente aos experimentos de bisfenol-A, utilizando água deionizada.

Ensaio de permeabilidade	Pressão AB (bar)	Pressão Concentrado (bar)	Pressão Permeado (bar)	T (°C)	Vazão Concentrado (L/min)	Vazão Permeado (L/min)	Vazão Água Bruta (L/min)
P-0	3,00	2,20	0,08	20,00	6,04	1,36	7,40
	4,00	3,20	0,10	20,50	5,40	1,88	7,28
	5,00	4,20	0,11	21,00	4,80	2,36	7,16
	6,00	5,20	0,14	21,60	4,16	2,84	7,00
	7,00	6,25	0,17	22,20	3,50	3,44	6,94
	8,00	7,40	0,21	23,00	2,40	4,13	6,53
	9,00	8,55	0,26	24,00	0,38	4,71	5,09
P-1	3,00	2,20	0,12	18,90	6,08	1,24	7,32
	4,00	3,29	0,14	19,20	5,46	1,76	7,22
	5,00	4,29	0,15	20,00	4,84	2,32	7,16
	6,00	5,30	0,17	21,00	4,04	2,88	6,92
	7,00	6,32	0,19	22,00	3,36	3,48	6,84
	8,00	7,40	0,22	22,90	2,40	4,00	6,40
	9,00	8,55	0,25	23,20	0,16	4,64	4,80
P-2	3,00	2,15	0,08	24,80	6,01	1,32	7,32
	4,00	3,09	0,10	25,10	5,20	1,96	7,16
	5,00	4,10	0,12	25,80	4,56	2,61	7,17
	6,00	5,10	0,15	26,10	3,92	3,17	7,09
	7,00	6,10	0,17	26,80	3,22	3,74	6,96
	8,00	7,10	0,20	27,10	2,58	4,30	6,88
	9,00	8,10	0,25	28,00	1,89	4,94	6,82
P-3	3,00	2,09	0,07	24,60	5,96	1,40	7,36
	4,00	3,10	0,09	25,00	5,26	1,93	7,19
	5,00	4,10	0,11	26,10	4,54	2,53	7,07
	6,00	5,10	0,14	26,90	3,92	3,09	7,01
	7,00	6,10	0,16	27,00	3,24	3,66	6,90
	8,00	7,10	0,19	27,50	2,62	4,17	6,79
	9,00	8,10	0,22	28,00	1,96	4,74	6,70

Tabela A.3 – Dados de permeabilidade obtidos anteriormente aos experimentos de bisfenol-A, utilizando água deionizada (continuação).

Ensaio de permeabilidade	Pressão AB (bar)	Pressão Concentrado (bar)	Pressão Permeado (bar)	T (°C)	Vazão Concentrado (L/min)	Vazão Permeado (L/min)	Vazão Água Bruta (L/min)
P-4	3,00	1,90	0,01	27,90	6,20	1,12	7,32
	4,00	2,95	0,04	28,00	5,52	1,60	7,12
	5,00	3,95	0,06	28,40	4,92	2,10	7,02
	6,00	4,95	0,10	28,80	4,28	2,60	6,88
	7,00	5,90	0,13	29,50	3,80	3,08	6,88
	8,00	6,85	0,17	29,80	3,24	3,56	6,80
	9,00	7,75	0,20	30,00	2,65	4,02	6,67
P-5	3,00	1,95	0,12	27,00	5,94	1,31	7,25
	4,00	2,95	0,14	27,20	5,28	1,80	7,08
	5,00	3,95	0,16	27,50	4,64	2,36	7,00
	6,00	4,95	0,19	27,90	4,00	2,92	6,92
	7,00	5,95	0,23	28,10	3,42	3,44	6,86
	8,00	6,95	0,26	28,50	2,84	3,92	6,76
	9,00	7,95	0,31	29,10	2,12	4,48	6,60

APÊNDICE B – DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS COM CILINDROSPERMOPSINA

Tabela B.1 – Dados operacionais dos experimentos com cilindropermopsina, membrana NF270, matriz de água filtrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF270-0	0	8,04	7,60	0,32	7,51	6,84	3,32	3,52	81,23	78,77	24,10
	1	8,04	7,60	0,31	7,51	6,80	3,30	3,50	80,77	78,86	24,30
	2	8,04	7,60	0,30	7,52	6,82	3,34	3,48	80,31	78,68	24,40
	4	7,99	7,55	0,30	7,48	6,78	3,32	3,46	79,85	79,30	24,80
	6	7,97	7,50	0,29	7,45	6,80	3,32	3,48	80,31	80,55	25,10
	8	7,94	7,50	0,29	7,43	6,78	3,30	3,48	80,31	81,03	25,30
	12	7,92	7,50	0,31	7,41	6,82	3,32	3,50	80,77	82,46	25,70
	24	8,05	7,65	0,33	7,53	6,78	3,32	3,46	79,85	79,85	25,00
	30	8,04	7,65	0,32	7,53	6,80	3,32	3,48	80,31	80,55	25,10
	36	8,04	7,65	0,32	7,53	6,77	3,32	3,45	79,62	80,09	25,20
48	8,10	7,70	0,33	7,57	6,78	3,34	3,44	79,38	79,15	24,90	
NF270-1	0	8,01	7,55	0,29	7,49	6,76	3,42	3,34	77,08	74,75	24,10
	1	7,99	7,50	0,29	7,46	6,76	3,40	3,36	77,54	75,97	24,40
	2	7,99	7,55	0,29	7,48	6,76	3,40	3,36	77,54	76,49	24,60
	4	8,01	7,55	0,29	7,50	6,76	3,40	3,36	77,54	77,28	24,90
	6	8,02	7,55	0,28	7,51	6,74	3,42	3,32	76,62	77,14	25,20
	8	7,98	7,50	0,27	7,47	6,74	3,40	3,34	77,08	78,40	25,50
	12	7,95	7,45	0,28	7,42	6,76	3,40	3,36	77,54	80,48	26,10
	24	7,96	7,50	0,30	7,44	6,72	3,40	3,32	76,62	80,06	26,30
	30	7,94	7,50	0,29	7,43	6,78	3,40	3,38	78,00	82,62	26,70
	36	7,98	7,50	0,30	7,44	6,74	3,42	3,32	76,62	80,06	26,30
48	7,93	7,50	0,27	7,45	6,76	3,42	3,34	77,17	80,64	26,30	

Tabela B.1 – Dados operacionais dos experimentos com cilindropermopsina, membrana NF270, matriz de água filtrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF270-2	0	8,04	7,60	0,27	7,56	6,79	3,63	3,16	72,92	70,00	23,80
	1	8,04	7,60	0,28	7,54	6,78	3,50	3,28	75,69	72,90	23,90
	2	8,04	7,60	0,28	7,54	6,78	3,50	3,28	75,69	73,66	24,20
	4	8,06	7,70	0,28	7,61	6,77	3,52	3,25	75,00	73,99	24,60
	6	8,12	7,70	0,27	7,64	6,82	3,56	3,26	75,23	75,45	25,10
	8	8,15	7,72	0,27	7,67	6,74	3,52	3,22	74,31	74,97	25,30
	12	8,17	7,75	0,28	7,68	6,73	3,52	3,21	74,08	76,30	26,00
	24	8,22	7,80	0,29	7,73	6,70	3,52	3,18	73,38	76,04	26,20
	30	8,16	7,75	0,27	7,69	6,71	3,50	3,21	74,08	78,12	26,80
	36	8,10	7,75	0,28	7,65	6,70	3,50	3,20	73,85	78,57	27,10
	48	8,18	7,80	0,27	7,72	6,68	3,52	3,16	72,92	76,23	26,50

Tabela B.2 – Dados de qualidade dos experimentos com cilindropermopsina, membrana NF270, matriz de água filtrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação (µS/cm)	Cond. concentrado (µS/cm)	Cond. Permeado (µS/cm)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimetação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF270-0	0	17,93	27,30	6,34	8,90	13,90	2,80	6,90	6,96	6,29	1,65	2,80	0,08
	1	18,66	29,40	6,34	9,30	14,90	2,80	6,80	6,99	6,46	1,48	2,58	0,10
	2	18,56	29,10	7,13	9,30	14,80	3,20	6,85	7,06	5,50	1,48	2,50	-0,03
	4	18,11	29,00	6,46	9,00	14,70	2,90	6,97	7,90	6,60	1,35	2,43	0,13
	6	18,00	29,80	6,52	8,90	15,10	2,90	7,10	7,10	6,60	1,25	2,40	0,13
	8	17,97	28,60	6,52	8,90	14,60	2,90	7,00	7,10	6,80	1,28	2,23	0,00
	12	18,04	26,00	7,02	9,00	13,10	3,20	7,00	7,10	6,80	1,10	2,05	0,05
	24	18,30	29,20	6,25	9,10	14,90	2,80	7,00	7,10	6,80	1,13	2,15	-0,08
	30	19,27	26,40	6,31	9,60	13,30	2,80	7,00	7,10	6,90	1,15	1,88	-0,18
	36	18,19	30,10	6,26	9,10	15,30	2,80	7,00	7,10	6,80	1,13	2,13	-0,20
48	20,20	29,40	6,27	10,10	15,00	2,80	7,10	7,10	6,70	1,18	2,03	-0,20	
NF270-1	0	42,40	59,20	15,17	21,80	30,60	7,50	6,90	7,10	6,40	3,05	4,48	-0,03
	1	43,50	62,70	16,75	22,40	32,70	8,30	7,00	7,20	6,50	3,03	3,90	-0,04
	2	42,30	65,00	17,72	21,80	33,70	8,80	7,20	7,30	6,70	2,38	3,80	-0,04
	4	42,50	65,30	17,59	21,80	33,90	8,70	7,30	7,40	6,80	1,80	3,38	-0,04
	6	42,70	64,80	18,00	21,90	33,60	8,90	7,30	7,40	6,90	1,55	3,18	-0,05
	8	42,90	65,10	18,09	22,00	33,10	9,00	7,40	7,40	6,90	1,40	2,95	-0,04
	12	42,90	62,30	19,37	22,00	32,20	9,60	7,40	7,50	6,80	1,23	2,95	-0,04
	24	44,00	65,20	18,45	22,50	33,80	9,10	7,20	7,30	6,90	1,13	2,68	-0,04
	30	43,10	62,30	18,22	22,30	32,40	9,10	7,00	7,30	6,90	1,13	2,73	-0,05
	36	43,80	61,10	18,28	22,50	31,50	9,10	7,10	7,40	6,90	1,05	2,68	-0,04
48	44,50	61,60	18,00	22,90	31,80	9,00	7,20	7,30	7,00	1,15	2,63	-0,04	

Tabela B.2 – Dados de qualidade dos experimentos com cilindropermopsina, membrana NF270, matriz de água filtrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação (μS/cm)	Cond. concentrado (μS/cm)	Cond. Permeado (μS/cm)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimetação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF270-2	0	44,10	61,00	14,62	22,70	31,50	7,20	7,30	7,50	6,50	2,35	3,93	-0,28
	1	44,30	65,60	16,95	22,80	34,10	8,40	7,40	7,60	6,90	2,28	3,90	-0,18
	2	44,70	65,60	17,98	23,00	34,00	9,00	7,50	7,60	6,90	2,08	3,75	-0,20
	4	44,70	63,20	18,05	23,00	32,80	9,00	7,50	7,60	6,80	1,83	3,50	-0,35
	6	44,30	61,20	18,26	22,70	31,60	9,10	7,50	7,60	6,80	1,58	3,00	-0,30
	8	44,60	60,00	18,55	22,90	31,10	9,20	7,40	7,70	6,80	1,45	2,88	-0,40
	12	44,70	59,70	18,63	22,90	30,80	9,20	7,50	7,70	6,80	1,25	2,60	-0,30
	24	44,90	61,70	18,84	23,20	31,90	9,40	7,60	7,80	7,20	1,13	2,58	-0,45
	30	44,80	62,40	18,75	23,00	32,20	9,30	7,60	7,80	7,00	1,13	2,38	-0,33
	36	45,20	62,80	18,70	23,30	32,50	9,30	7,60	7,80	7,00	1,13	2,58	-0,35
	48	45,50	60,70	18,32	23,30	31,30	9,10	7,60	7,80	7,00	1,23	2,45	-0,35

Tabela B.3– Dados de permeabilidade obtidos para os experimentos da campanha NF270-Filtrada, utilizando água deionizada.

Ensaio de permeabilidade	Pressão AB (bar)	Pressão Concentrado (bar)	Pressão Permeado (bar)	T (°C)	Vazão Concentrado (L/min)	Vazão Permeado (L/min)	Vazão Água Bruta (L/min)
P-0	3,00	2,30	0,16	24,50	6,04	1,24	7,28
	4,00	3,30	0,18	25,00	5,36	1,68	7,04
	5,00	4,50	0,21	25,00	4,83	2,22	7,05
	6,00	5,50	0,23	25,30	4,20	2,74	6,94
	7,00	6,50	0,27	25,80	3,60	3,26	6,86
	8,00	7,60	0,30	26,00	3,00	3,76	6,76
	9,00	8,60	0,34	26,50	2,40	4,26	6,66
P-1	3,00	2,30	0,17	22,00	5,95	1,36	7,31
	4,00	3,40	0,19	22,30	5,30	1,84	7,14
	5,00	4,50	0,22	22,80	4,66	2,38	7,04
	6,00	5,60	0,25	23,00	4,04	2,91	6,95
	7,00	6,60	0,28	23,60	3,44	3,44	6,88
	8,00	7,70	0,32	24,00	2,83	3,94	6,77
	9,00	8,70	0,36	24,30	2,20	4,42	6,62
P-2	3,00	2,40	0,14	24,30	5,82	1,36	7,18
	4,00	3,50	0,17	24,80	5,12	1,94	7,06
	5,00	4,55	0,20	25,00	4,48	2,48	6,96
	6,00	5,60	0,23	25,50	3,92	3,00	6,92
	7,00	6,65	0,27	26,00	3,24	3,54	6,78
	8,00	7,70	0,31	26,20	2,59	4,05	6,64
	9,00	8,80	0,35	26,80	2,00	4,56	6,56
P-3	3,00	2,40	0,13	24,50	5,88	1,38	7,26
	4,00	3,50	0,15	25,00	5,22	1,90	7,12
	5,00	4,55	0,18	25,20	4,54	2,44	6,98
	6,00	5,65	0,21	26,00	3,92	2,96	6,88
	7,00	6,70	0,25	26,20	3,33	3,46	6,79
	8,00	7,70	0,29	26,90	2,72	3,95	6,67
	9,00	8,85	0,33	27,30	2,04	4,44	6,48

Tabela B.4 – Dados operacionais dos experimentos com cilindrospermopsina, membrana NF270, matriz de água ultrafiltrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF270-0	0	8,02	7,92	0,30	7,67	6,45	3,70	2,75	63,46	57,45	22,10
	1	7,74	7,55	0,30	7,35	6,51	3,64	2,87	66,23	59,95	22,10
	2	7,58	7,40	0,29	7,20	6,46	3,56	2,90	66,92	61,21	22,40
	4	7,50	7,30	0,29	7,11	6,46	3,56	2,90	66,92	62,06	22,80
	6	7,65	7,50	0,29	7,29	6,36	3,36	3,00	69,23	64,65	23,00
	8	7,59	7,40	0,28	7,22	6,38	3,34	3,04	70,15	67,34	23,80
	12	7,46	7,30	0,30	7,09	6,34	3,30	3,04	70,15	67,80	24,00
	24	7,43	7,28	0,31	7,05	6,42	3,35	3,07	70,85	68,94	24,20
	30	7,32	7,20	0,29	6,98	6,32	3,28	3,04	70,15	70,15	25,00
	36	7,30	7,18	0,30	6,94	6,41	3,32	3,09	71,31	71,31	25,00
48	7,28	7,10	0,26	6,94	6,42	3,32	3,10	71,54	71,54	25,00	
NF270-1	0	8,03	8,10	3,15	4,92	4,98	1,54	3,44	79,38	74,13	23,00
	1	8,03	8,10	3,06	5,01	4,88	1,50	3,38	78,00	72,84	23,00
	2	8,23	8,30	3,05	5,22	4,92	1,52	3,40	78,46	73,78	23,20
	4	8,21	8,30	3,00	5,26	4,78	1,46	3,32	76,62	76,62	25,00
	6	8,23	8,30	2,95	5,32	4,72	1,44	3,28	75,69	73,91	24,30
	8	8,10	8,20	2,90	5,25	4,64	1,44	3,20	73,85	72,60	24,50
	12	8,07	8,17	3,00	5,12	4,72	1,44	3,28	75,69	74,41	24,50
	24	8,05	8,15	2,90	5,20	4,83	1,45	3,38	78,00	80,35	26,00
	30	8,07	8,20	2,95	5,19	4,80	1,44	3,36	77,54	80,58	26,30
	36	8,23	8,33	3,00	5,28	4,84	1,48	3,36	77,54	81,06	26,50
48	8,15	8,25	2,84	5,36	4,74	1,48	3,26	75,23	77,49	26,00	

Tabela B.5 – Dados de qualidade dos experimentos com cilindropermopsina, membrana NF270, matriz de água ultrafiltrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação (µS/cm)	Cond. concentrado (µS/cm)	Cond. Permeado (µS/cm)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimetação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF270-0	0	105,50	146,20	18,97	55,40	77,80	9,50	7,60	7,70	7,10	2,05	3,13	-0,15
	1	105,10	140,80	25,40	55,10	74,70	12,90	7,50	7,60	7,10	2,08	3,38	-0,23
	2	105,40	150,50	26,90	55,30	79,30	13,70	7,70	7,80	7,10	2,08	3,40	-0,18
	4	105,70	147,90	28,70	55,70	77,80	14,60	7,80	7,90	7,10	2,08	3,50	-0,23
	6	106,50	156,40	30,00	55,80	82,20	15,30	7,80	7,90	7,10	1,98	3,68	-0,20
	8	107,30	163,00	31,70	56,10	85,70	16,20	7,90	7,90	7,30	1,98	3,63	-0,25
	12	105,60	174,00	31,90	55,20	91,50	16,30	7,90	8,00	7,30	1,85	3,68	-0,18
	24	107,30	171,70	32,10	56,10	90,30	16,40	7,90	8,00	7,20	1,73	3,35	-0,35
	30	106,20	171,80	32,80	55,40	90,10	16,70	7,70	7,80	7,10	1,65	3,40	-0,23
	36	105,90	173,10	33,50	55,30	90,90	17,10	7,80	7,90	7,30	1,73	3,35	-0,38
48	108,80	175,00	33,70	56,50	91,60	17,20	7,80	8,00	7,40	1,65	3,40	-0,38	
NF270-1	0	115,10	193,90	47,80	60,30	102,20	24,70	7,80	8,00	7,30	2,63	7,15	0,25
	1	116,20	254,00	46,90	60,90	134,50	24,20	7,80	8,10	7,30	2,60	5,73	0,23
	2	115,80	197,00	47,70	60,60	103,80	24,40	7,90	8,10	7,40	2,50	6,10	0,23
	4	114,50	256,00	47,10	59,90	134,80	24,30	7,90	8,10	7,40	2,40	7,15	0,05
	6	114,70	251,00	47,00	59,90	132,30	24,20	7,90	8,10	7,50	2,30	7,13	0,03
	8	115,80	253,00	47,20	60,50	133,10	24,30	8,00	8,10	7,50	2,45	7,13	0,05
	12	116,00	206,00	48,30	60,60	108,60	24,90	8,00	8,10	7,60	2,50	5,65	0,08
	24	115,90	255,00	49,40	60,40	133,90	25,40	8,00	8,10	7,60	2,53	8,13	0,15
	30	116,10	252,00	51,20	60,50	132,50	26,40	7,90	8,00	7,60	2,55	7,53	0,00
	36	115,10	250,00	51,50	60,00	131,50	26,50	7,90	8,00	7,50	2,20	6,63	0,08
48	117,80	250,00	51,60	60,90	131,00	26,50	8,00	8,10	7,60	2,10	6,33	0,08	

Tabela B.6– Dados de permeabilidade obtidos para os experimentos da campanha NF270-Ultrafiltrada, utilizando água deionizada.

Ensaio de permeabilidade	Pressão AB (bar)	Pressão Concentrado (bar)	Pressão Permeado (bar)	T (°C)	Vazão Concentrado (L/min)	Vazão Permeado (L/min)	Vazão Água Bruta (L/min)
P-0	3,00	2,50	0,19	21,30	6,02	1,04	7,06
	4,00	3,60	0,20	21,50	5,48	1,40	6,88
	5,00	4,70	0,22	21,80	4,92	1,83	6,75
	6,00	5,80	0,23	22,00	4,42	2,23	6,65
	7,00	6,80	0,25	22,30	3,92	2,68	6,60
	8,00	7,90	0,28	22,90	3,29	3,16	6,45
	9,00	8,95	0,31	23,50	2,83	3,55	6,38
P-1	3,00	2,70	0,16	25,00	4,71	1,32	6,03
	4,00	3,80	0,18	25,20	3,93	1,86	5,79
	5,00	4,90	0,20	25,20	3,15	2,36	5,51
	6,00	6,00	0,23	25,80	2,34	2,90	5,24
	7,00	7,10	0,26	26,10	1,53	3,46	4,99
	8,00	8,10	0,30	26,30	0,56	3,92	4,48
P-2	3,00	2,70	0,16	26,50	5,34	1,20	6,54
	4,00	3,80	0,18	26,70	4,58	1,68	6,26
	5,00	4,90	0,20	26,70	3,92	2,16	6,08
	6,00	5,90	0,23	26,90	3,28	2,61	5,89
	7,00	7,00	0,25	27,00	2,52	3,07	5,59
	8,00	8,12	0,28	27,00	1,48	3,56	5,04

Tabela B.7 – Dados operacionais dos experimentos com cilindrospermopsina, membrana NF90, matriz de água ultrafiltrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF90-0	0	8,04	7,70	0,22	7,65	6,74	4,42	2,32	53,54	55,15	26,00
	1	8,10	7,80	0,23	7,72	6,69	4,45	2,24	51,69	52,93	25,80
	2	8,19	7,90	0,24	7,81	6,51	4,32	2,19	50,63	52,15	26,00
	4	8,26	8,00	0,23	7,91	6,62	4,42	2,20	50,77	52,30	26,00
	6	8,22	8,00	0,22	7,89	6,56	4,40	2,16	49,85	51,35	26,00
	10	8,23	7,99	0,23	7,88	6,60	4,44	2,16	49,85	51,65	26,20
	24	8,30	8,05	0,23	7,95	6,56	4,44	2,12	48,92	50,39	26,00
	30	7,93	7,70	0,21	7,61	6,34	4,34	2,00	46,15	47,54	26,00
	34	7,94	7,70	0,21	7,61	6,08	4,20	1,88	43,38	46,02	27,00
48	8,15	7,85	0,23	7,78	6,38	4,38	2,00	46,15	47,54	26,00	
NF90-1	0	8,04	7,70	0,21	7,66	6,34	4,22	2,12	48,92	48,10	24,50
	1	8,22	7,90	0,21	7,85	6,22	4,18	2,04	47,08	46,76	24,80
	2	8,19	7,90	0,21	7,84	6,40	4,40	2,00	46,15	46,00	24,90
	4	8,29	8,00	0,21	7,94	6,52	4,52	2,00	46,15	46,43	25,20
	6	8,30	8,00	0,20	7,96	6,48	4,48	2,00	46,15	47,26	25,80
	8	8,20	8,00	0,19	7,91	6,48	4,48	2,00	46,15	47,54	26,00
	12	8,04	7,80	0,21	7,71	6,41	4,40	2,01	46,38	47,92	26,10
	24	7,69	7,40	0,20	7,35	6,24	4,32	1,92	44,31	47,00	27,00
	30	7,36	7,10	0,19	7,05	5,80	4,08	1,72	39,69	42,48	27,30
	36	7,50	7,30	0,21	7,19	6,25	4,30	1,95	45,00	48,44	27,50
48	7,90	7,70	0,22	7,58	6,43	4,45	1,98	45,69	47,77	26,50	

Tabela B.7 – Dados operacionais dos experimentos com cilindropermopsina, membrana NF90, matriz de água ultrafiltrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Pressão alimentação (bar)	Pressão concentrado (bar)	Pressão permeado (bar)	PTM (bar)	Vazão alimentação (L/min)	Vazão concentrado (L/min)	Vazão P (L/min)	Fluxo permeado (L/(h*m ²))	Fluxo permeado (25°C) (L/h*m ²)	T (°C)
NF90-2	0	8,02	7,90	0,24	7,72	6,17	4,13	2,04	47,08	43,96	23,00
	1	8,04	7,92	0,24	7,74	6,15	4,11	2,04	47,08	43,96	23,00
	2	8,08	8,00	0,27	7,77	6,15	4,11	2,04	47,08	44,27	23,20
	4	7,95	7,85	0,24	7,67	6,28	4,32	1,96	45,23	43,27	23,70
	6	7,92	7,80	0,23	7,63	6,06	4,06	2,00	46,15	45,07	24,30
	8	7,87	7,80	0,24	7,60	6,06	4,06	2,00	46,15	45,07	24,30
	12	7,85	7,80	0,24	7,59	6,12	4,08	2,04	47,08	46,76	24,80
	24	7,68	7,62	0,22	7,43	6,11	4,05	2,06	47,54	48,97	26,00
	30	7,60	7,50	0,22	7,34	6,02	3,98	2,04	47,08	48,78	26,20
	36	7,59	7,50	0,24	7,31	6,08	4,00	2,08	48,00	50,92	27,00
	48	7,57	7,46	0,21	7,31	6,08	4,00	2,08	48,00	50,92	27,00

Tabela B.8 – Dados de qualidade dos experimentos com cilindrospermopsina, membrana NF90, matriz de água ultrafiltrada.

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação (µS/cm)	Cond. concentrado (µS/cm)	Cond. Permeado (µS/cm)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimentação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF90-0	0	107,40	151,20	1,28	55,90	78,90	0,20	7,80	8,00	6,10	2,08	3,05	-0,20
	1	110,90	156,40	1,37	57,80	81,70	0,10	7,90	8,00	6,40	2,15	3,10	-0,28
	2	111,20	155,60	1,52	57,90	81,40	0,40	8,00	8,00	6,70	2,05	3,03	-0,30
	4	110,10	149,10	1,45	57,30	77,80	0,20	7,90	8,10	6,30	2,03	3,03	-0,33
	6	110,50	153,10	1,48	57,40	79,90	0,20	7,90	8,10	6,40	2,15	3,08	-0,33
	10	109,90	141,70	1,54	57,20	74,00	0,30	7,80	8,00	6,20	1,98	2,88	-0,30
	24	110,60	150,00	1,25	57,60	78,30	0,30	7,80	7,90	6,00	2,13	3,10	-0,35
	30	110,90	149,70	1,72	57,60	78,10	0,30	7,80	7,90	6,40	2,00	2,83	-0,35
	34	109,70	139,30	1,63	57,20	72,70	0,30	7,60	7,80	6,20	1,88	2,88	-0,35
	48	110,30	150,80	1,39	57,50	78,20	0,20	7,80	7,70	6,20	1,75	2,60	-0,33
NF90-1	0	123,00	170,20	4,64	64,20	89,40	1,20	8,30	8,30	8,10	3,03	4,23	-0,48
	1	123,50	165,90	2,44	64,50	86,90	0,80	8,30	8,30	8,10	3,08	4,18	-0,55
	2	123,20	166,90	2,22	63,30	87,30	0,60	8,20	8,30	8,00	3,05	4,03	-0,55
	4	124,00	168,40	1,61	64,60	88,00	0,30	8,10	8,10	7,10	3,00	3,93	-0,53
	6	124,50	169,70	1,61	64,80	88,70	0,30	7,90	8,10	6,40	2,80	3,70	-0,60
	8	124,30	163,70	1,71	64,80	85,60	0,40	7,90	8,00	6,30	2,63	3,90	-0,60
	12	124,80	164,70	1,71	65,10	86,10	0,40	7,90	7,90	6,50	2,53	3,83	-0,63
	24	125,50	161,20	2,21	65,30	84,10	0,60	7,80	8,00	6,40	2,15	3,88	-0,63
	30	126,60	171,60	2,00	65,80	89,40	0,50	7,90	8,00	6,70	1,90	2,70	-0,63
	36	125,50	168,70	3,27	65,50	88,20	0,80	7,90	8,00	6,60	1,85	3,90	-0,63
	48	125,60	164,20	1,90	65,40	85,80	0,50	7,90	8,00	6,50	1,90	2,98	-0,63

Tabela B.8 – Dados de qualidade dos experimentos com cilindropermopsina, membrana NF90, matriz de água ultrafiltrada (continuação).

Experimento	Tempo de operação (h)	Cond. alimentação (μS/cm)	Cond. concentrado (μS/cm)	Cond. Permeado (μS/cm)	STD alimentação (mg/L)	STD concentrado (mg/L)	STD permeado (mg/L)	pH alimentação	pH concentrado	pH permeado	ABS alimentação (1/m)	ABS concentrado (1/m)	ABS permeado (1/m)
NF90-2	0	120,00	179,70	1,97	62,80	94,60	0,50	7,50	7,80	5,70	2,18	3,03	-0,50
	1	122,30	180,50	1,68	64,00	95,00	0,40	7,50	7,60	6,00	2,00	3,08	-0,53
	2	121,40	179,70	1,58	63,60	94,60	0,30	7,60	7,60	5,90	1,98	2,98	-0,53
	4	123,00	179,10	1,50	64,30	94,20	0,30	7,60	7,80	6,20	2,15	3,03	-0,53
	6	123,90	181,10	1,54	64,80	95,20	0,30	7,70	7,80	6,10	2,00	3,00	-0,53
	8	122,50	181,00	1,46	64,10	95,10	0,20	7,70	7,80	6,10	1,95	2,90	-0,50
	12	123,80	181,50	1,61	64,80	95,30	0,30	7,80	7,90	6,20	1,88	2,83	-0,50
	24	123,90	184,00	1,52	64,60	96,30	0,30	7,80	7,90	6,30	1,73	2,78	-0,53
	30	124,00	184,10	1,62	64,50	96,30	0,30	7,70	7,90	6,20	1,85	2,88	-0,53
	36	123,00	183,60	1,63	64,10	96,10	0,30	7,70	7,90	6,20	1,70	2,80	-0,53
	48	123,70	184,30	1,67	64,40	96,30	0,30	7,80	7,90	6,40	1,78	2,85	-0,53

Tabela B.9– Dados de permeabilidade obtidos para os experimentos da campanha NF90-Ultrafiltrada, utilizando água deionizada.

Ensaio de permeabilidade	Pressão AB (bar)	Pressão Concentrado (bar)	Pressão Permeado (bar)	T (°C)	Vazão Concentrado (L/min)	Vazão Permeado (L/min)	Vazão Água Bruta (L/min)
P-0	3,00	2,50	0,15	24,20	6,40	0,85	7,25
	4,00	3,55	0,15	24,80	5,92	1,21	7,13
	5,00	4,60	0,16	25,00	5,47	1,55	7,02
	6,00	5,69	0,18	25,20	5,05	1,88	6,93
	7,00	6,70	0,19	25,90	4,60	2,16	6,76
	8,00	7,75	0,21	26,20	4,20	2,48	6,68
	9,00	8,80	0,23	26,70	3,78	2,84	6,62
P-1	3,00	2,50	0,11	26,20	6,25	0,90	7,15
	4,00	3,55	0,12	26,80	5,75	1,28	7,03
	5,00	4,60	0,13	27,00	5,32	1,64	6,96
	6,00	5,69	0,15	27,10	4,79	2,00	6,79
	7,00	6,75	0,16	27,50	4,32	2,32	6,64
	8,00	7,80	0,18	27,90	3,88	2,64	6,52
	9,00	8,90	0,20	28,00	3,36	3,03	6,39
P-2	3,00	2,60	0,14	25,20	6,16	0,80	6,96
	4,00	3,65	0,15	25,50	5,64	1,16	6,80
	5,00	4,75	0,16	25,80	5,12	1,55	6,67
	6,00	5,80	0,17	26,50	4,68	1,92	6,60
	7,00	6,85	0,19	27,00	4,18	2,26	6,44
	8,00	7,90	0,20	27,00	3,70	2,62	6,32
	9,00	9,00	0,22	27,20	3,20	2,98	6,18
P-3	3,00	2,60	0,13	25,00	5,94	0,88	6,82
	4,00	3,70	0,13	25,20	5,37	1,24	6,61
	5,00	4,85	0,14	25,80	4,82	1,60	6,42
	6,00	5,90	0,16	26,00	4,28	1,96	6,24
	7,00	7,00	0,18	26,20	3,76	2,34	6,10
	8,00	8,00	0,20	26,80	3,20	2,72	5,92