UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

REMOÇÃO DE 17β-ESTRADIOL POR MEIO DE NANOFILTRAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DO LAGO NORTE: ESTUDO PRELIMINAR EM ESCALA PILOTO

LEONARDO TEIXEIRA SÁ FREIRE DE ABREU

ORIENTADOR: ARTHUR TAVARES SCHLEICHER
CO-ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL EM ENGENHARIA AMBIENTAL 2

BRASÍLIA/DF: 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

REMOÇÃO DE 17β-ESTRADIOL POR MEIO DE NANOFILTRAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DO LAGO NORTE: ESTUDO PRELIMINAR EM ESCALA PILOTO

LEONARDO TEIXEIRA SÁ FREIRE DE ABREU

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA AMBIENTAL.

APROVADA POR:

_____

ARTHUR TAVARES SCHLEICHER, MSc. (ENC/UNB)
(ORIENTADOR)

_____

YOVANKA PÉREZ GINORIS, DSc. (ENC/UNB)
(EXAMINADOR INTERNO)

_____

CLÁUDIA PATRÍCIA PEREIRA SIMÕES, MSc. (CAESB)
(EXAMINADORA EXTERNA)

DATA: BRASÍLIA/DF, 07 DE OUTUBRO DE 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

LEONARDO TEIXEIRA SÁ FREIRE DE ABREU
Remoção de 17β-Estradiol por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento de água da estação de tratamento de água do Lago Norte: Estudo preliminar em escala piloto.
ix, 108 p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Ambiental, 2022)
Monografia de Projeto Final – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. 17β-Estradiol	2. Perturbadores Endócrinos
3. Nanofiltração	4. Processos de Separação por Membranas
I. ENC/FT/UnB	II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABREU, L. T. S. F. (2022). Remoção de 17β-Estradiol por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento de água da estação de tratamento de água do Lago Norte: Estudo preliminar em escala piloto. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 108 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Leonardo Teixeira Sá Freire de Abreu

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Remoção de 17β-Estradiol por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento de água da estação de tratamento de água do Lago Norte: Estudo preliminar em escala piloto

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Ambiental / 2022

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

_____

Leonardo Teixeira Sá Freire de Abreu
leonardotsfabreu@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus! Obrigado pela oportunidade, por me guiar, me acompanhar, me ajudar quando necessário! Finalizar uma etapa tão importante da vida não é fácil e por isso sei que muito me ajudou!

Hoje estou realizando mais um sonho e uma etapa de vida! Se hoje estou aqui é por causa deles e de toda criação, amor e valores que eu recebi. Agradeço aos meus pais, Helcio e Elizabete, e meu irmão Mateus por sempre me apoiarem! Sempre ao meu lado, nos momentos fáceis e difíceis, me guiando e me conduzindo para que esse momento chegasse.

Agradeço a toda minha família, em especial meus padrinhos, Hilda e Manuel, e meu tio Paulo, que também sempre me apoiaram. Obrigado por sempre acreditarem e torcerem, mesmo que, muitas vezes, de longe!

As pessoas que sempre estiveram comigo desde o ensino médio, obrigado por todos os momentos junto! Deixo aqui meu obrigado em especial a Amanda e Vanessa que viveram comigo o sonho de entrar na UnB e o momento da formatura! O último do trio formou!!!

Não posso deixar de citar as inúmeras amizades que formei na UnB! Com certeza pessoas que me ajudaram nos momentos de alegria, tristeza, decepção, e que sempre foram meu ponto de apoio e momento de descontração dentro da UnB. Cito aqui em especial: Fernanda, Anna, Lucas, Washington, Samuel, Gabriel, Ygor, Ester, Leon, Romulo, Priscila e Isadora. Obrigado por tudo!

O que seria desse trabalho se estivesse sozinho? Não posso deixar de agradecer a todos que de alguma forma me ajudaram. Obrigado Sara, Matheus, Daniel, Carla Vizotto e Carla Patrícia por toda paciência, ajuda, suporte, momentos de descontração, ensinamentos e explicações.

Agradeço aos meus orientadores Cristina e Arthur. Primeiramente, a professora Cristina Brandão, obrigado por todo conhecimento e por ter me guiado ao longo da graduação. Foram várias matérias, iniciações científicas, conselhos, conversas para que hoje pudesse estar aqui. Muito do que serei fora da UnB vem de você e de todo empenho e dedicação enquanto professora! Obrigado Arthur, por toda parceria, ensinamentos e conhecimentos adquiridos ao longo deste projeto! Inúmeras tardes nos debruçando em cima do projeto! Obrigado pela paciência e por contribuir tão ricamente para minha formação.

Agradeço as pessoas que estiveram comigo ao longo de todo caminho, principalmente nos núcleos onde pude trabalhar, me desenvolver e me sentir parte de uma família. Agradeço em especial ao pessoal da SRH/ANA, DITEC/SLU, COUT/ADASA, Atlética Enxurrada e Flua Consultoria Ambiental.

Por fim, mas não menos importante sou eternamente grato por tudo que aprendi e vivi dentro da UnB, pelo que sou e por tudo que posso e vou construir como Engenheiro Ambiental formado pela Universidade de Brasília.

RESUMO

REMOÇÃO DE 17β-ESTRADIOL POR MEIO DE NANOFILTRAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DO LAGO NORTE: ESTUDO PRELIMINAR EM ESCALA PILOTO

Autor: Leonardo Teixeira Sá Freire de Abreu

Orientador: Arthur Tavares Schleicher

Os perturbadores endócrinos (PE) são um grupo de substâncias exógenas capazes de alterar o funcionamento do sistema endócrino, causando efeitos adversos a saúde dos organismos e seus conseguintes. Dentre os PE encontram-se os hormônios naturais, como o 17β-estradiol, o qual já foi comprovado estar atrelado ao desenvolvimento de doenças como câncer de mama e próstata, redução da fertilidade masculina e alterações ganglionares. Atualmente os processos de tratamento de água e esgoto empregados não são capazes de remover tais compostos, sendo necessária a adoção de tratamentos avançados em condições otimizadas. Nesse contexto, o presente estudo avaliou, em escala piloto a remoção do hormônio 17β-estradiol pela membrana de nanofiltração NF270 (membrana em espiral, módulo de 2,6m²) a partir da matriz de permeado de ultrafiltração (UF) da Estação de Tratamento de Água do Lago Norte enriquecida com hormônio (concentração na faixa de 50 μg/L). Avaliou-se a influência da variação do pH (6,5 e 10,5), sob pressão de alimentação constante (8 bar) ao longo de 8 horas de operação. Foram monitorados parâmetros operacionais (vazão, pressão e temperatura) das três correntes de fluxo (alimentação, concentrado e permeado), assim como parâmetros físico-químicos de qualidade da água (UV 254, COT, pH e condutividade), incluindo a detecção e quantificação do hormônio 17β-estradiol pelo método CL/EM-EM, com limite de detecção de 10 μg/L. Os resultados mostraram eficiência média de 16% da membrana NF270 na rejeição de E2, sendo que a análise dos resultados evidencia a influência da pressão de alimentação, fluxo e recuperação na rejeição. A variação do valor do pH influenciou na rejeição de E2, maiores valores de pH reportaram menores rejeições de E2. O valor de pH influenciou na rejeição da matéria orgânica natural, reduzindo sua rejeição em valores mais elevados desse parâmetro. O maior valor de variação da pressão transmembrana ao longo do experimento foi de 2%, não evidenciando incrustações notáveis na membrana. As recuperações médias variaram de 86 a 98% devido à montagem e operação do sistema (instalação do registro de contrapressão na corrente do concentrado, forçando a passagem de água pela membrana), sendo a maior recuperação correspondente ao experimento com maior valor de pressão de alimentação. Os fluxos de permeado decaíram ao longo do tempo de operação com variação de 2 a 23%. Os fluxos específicos médios variaram de 12,5 a 16,5 L/h.m².bar, sendo o maior fluxo específico médio correspondente aos experimentos conduzidos com valor de pH 6,5 e menor pressão de alimentação.

Palavras-chave: 17β-estradiol, nanofiltração, perturbadores endócrinos, processos de separação por membrana

ABSTRACT

REMOVAL OF 17β-ESTADIOL BY MEANS OF NANOFILTRATION APPLIED TO THE WATER TREATMENT OF THE LAGO NORTE WATER TREATMENT PLANT: PILOT SCALE PRELIMINARY STUDY

Author: Leonardo Teixeira Sá Freire de Abreu

Supervisor: Arthur Tavares Schleicher

Endocrine disorders (EP) are a group of exogenous substances capable of altering the functioning of the system. Among them are the 7 natural developments, such as 1 male estradium, such as male estradium, which estradium may be linked to cancer. Currently, water treatment processes and necessary employees are not able to remove such compounds, requiring advanced and optimized treatment conditions. In this, the present study evaluated, on a pilot scale, the removal of the 17β-estradiol hormone context by the NF270 nanofiltration membrane (spiral membrane, 2.6m² module) from the ultrafiltration (UF) permeate matrix of the Water-Treatment Plant of Lago Norte enriched with hormone (concentration in the range of 50 μg/L). follow the sequence of constant feeding of pH (6.5 and 10.5), under constant feeding pressure (8 bar) during 8 hours of operation. UV quality parameters were monitored (flow, pressure and temperature) of the three feed streams, concentrate and permeate), as well as physical-chemical parameters of water quality (TOC, pH and conductivity), including the detection and quantification of the hormone 17β -estradiol by the LC/MS-MS method, with a detection limit of 10 μg/L. NF270 in the repercussion of E2 disclosure, with the influence of energy repercussion. The variation of the pH value influenced the E2 rejection, higher pH values reported lower E2 rejections. The pH value influenced the rejection of natural organic matter, reducing its rejection at higher values of this parameter. The highest transmembrane pressure resistance value throughout the experiment was 2%, not evidencing notable fouling in the. The average recoveries ranged from 86 to 98% due to the assembly and operation of the system (installation of the back pressure valve in the concentrate stream, forcing water to pass through the membrane), with the highest recovery corresponding to the experiment with the highest value of feed pressure. The permeate fluxes decreased over the operating time, ranging from 2 to 23%. The average specific flows ranged from 12.5 to 16.5 L/h.m².bar, with the highest average specific flow corresponding to experiments conducted at pH 6.5 and lower feed pressure.

Keywords: 17β-estradiol, nanofiltration, endocrine disruptors, membrane separation processes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16
2. OBJETIVOS 18
2.1 OBJETIVO GERAL 18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
3.1 PERTUBADORES ENDÓCRINOS 19
3.1.1 Mecanismos de ação e efeito tóxicos 19
3.1.2 17β-estradiol 21
3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 23
3.2.1 Tipos de membranas 23
3.2.2 Características das membranas 25
3.2.3 Mecanismos de remoção 29
3.2.4 Mecanismos de obstrução 30
3.2.5 Membranas de nanofiltração – equações aplicáveis 34
3.3 REMOÇÃO DE HORMÔNIOS POR NANOFILTRAÇÃO 36
4. METODOLOGIA 45
4.1 INSTALAÇÃO PILOTO DE NANOFILTRAÇÃO 45
4.2 CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA 48
4.3 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO 48
4.4 MEDIDORES DE VAZÃO E PRESSÃO POR SISTEMA ARDUINO 51
4.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL 52
4.5.1 Modelo e calibração dos sensores de vazão 52
4.5.2 Modelo e calibração dos transdutores de pressão 54
4.5.3 Ensaios para avaliação do comportamento do fluxo 55
4.5.4 Ensaios para avaliação da rejeição do 17β -estradiol 56
4.6 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE 57

4.7 LIMPEZA QUÍMICA....58
4.8 AMOSTRAGEM, PARÂMETROS ANALISADOS E MÉTODOS ANALÍTICOS....58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES....62
5.1 SENSORES DE VAZÃO....62
5.2 TRANSDUTORES DE PRESSÃO....65
5.3 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE....688
5.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO FLUXO....711
5.4.1 Parâmetros operacionais....711
5.4.2 Parâmetros físico-químicos....75
5.5 EXPERIMENTO COM ENRIQUECIMENTO DO 17β -ESTRADIOL NO PERMEADO DE UF....77
5.5.1 Parâmetros operacionais....77
5.5.2 Parâmetros físico-químicos....81
5.5.3 Rejeição do 17β -estradiol (E2)....83
5.6 ANÁLISE DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NOS EXPERIMENTOS....85
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES....90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS....92
APÊNDICE I – PROGRAMAÇÃO DOS SENSORES E TRANSDUTORES DE VAZÃO/PRESSÃO DO ARDUINO....99
APÊNDICE II - DADOS DOS ENSAIOS DE PERMEABILIDADE HIDRÁULICA....102
APÊNDICE III – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PADRÃO DE E2....107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos (Ghiselli e Jardim, 2007).....19

Figura 3.2: Funcionamento da membrana (modificado – AWWA, 2007) 23

Figura 3.3: Visão geral das membranas e compostos alvos comumente removidos pelos diferentes processos de separação (modificado – AWWA, 2007) 24

Figura 3.4: Classificação das membranas quanto à morfologia (Habert et al., 2006) 25

Figura 3.5: Seção transversal de membranas TFC (modificado - AWWA, 2007).....26

Figura 3.6: Configuração hidráulica (a) frontal e (b) tangencial dos processos de separação por membranas 26

Figura 3.7: (a) Membrana de fibra oca tradicional; (b) Membrana de fibra oca com uma das extremidades livres 27

Figura 3.8: Esquema do módulo de membrana em espiral (modificado – MTR Inc.) 28

Figura 3.9: (a) Esquema da membrana em espiral, (b) e (c) Extremidades do módulo, e (d) Módulo de membrana em espiral. (modificado - Peig, 2013) 28

Figura 3.10: Modelo genérico de um sistema de múltiplo estágio (4 x 2 x 1) para nanofiltração (modificado - AWWA, 2007).....29

Figura 3.11: Diagrama de rejeição para compostos orgânicos aplicado a membranas de osmose reversa e nanofiltração baseado nas características físico-químicas do soluto (modificado - Bellona et al, 2004).....32

Figura 3.12: Mecanismos de obstrução por partículas (modificado – Iorhemen et al., 2016).33

Figura 3.13: Variação do fluxo de permeado conforme o tempo, sob pressão constante, com base nos diferentes mecanismos de obstrução (Habert, 2006) 33

Figura 4.1: Diagrama da instalação piloto de nanofiltração. Fonte: Autoria própria 45

Figura 4.2: IP-NF em operação durante um dos experimentos: (a): visão frontal, (b) visão lateral com enfoque para corrente e bomba de alimentação; (c): vista lateral com enfoque para as correntes de permeado, concentrado e reservatório de alimentação.....46

Figura 4.3: Localização da ETA Lago Norte. 49

Figura 4.4: Fluxograma de operação da ETA Lago Norte. 50

Figura 4.5: procedimento de coletade e permeado de UF: (a) tanque de *backwash*; (b) bombonas com permeado de UF; (c) ponto de saída e coleta do tanque de *backwash*..... 50

Figura 4.6: Representação real Arduino UNO - Vista em planta (Site Oficial Arduino, 2022)..... 51

Figura 4.7: Sensor de Vazão modelo YF-S201 (Laboratório de Garagem, 2014) 53

Figura 4.8: Ligação do sensor de fluxo de água ao arduino (adaptado –TodoMicro, 2022)... 53

Figura 4.9: Sistema de calibração dos sensores de vazão (Fonte: autoria própria)..... 54

Figura 4.10: Transdutor de pressão modelo *G1/2 1.2 Mpa* (Seeed Studios, 2017)..... 54

Figura 4.11: Transdutor de pressão ligado ao arduino (Site Botnroll) 55

Figura 4.12: Sistema de calibração dos transdutores de pressão (Fonte: autoria própria)..... 55

Figura 1.13: Fluxograma dos experimentos do Grupo I e condições experimentais avaliadas..... 56

Figura 1.14: Fluxograma dos experimentos do Grupo I e condições experimentais avaliadas..... 56

Figura 4.15: IP-NF em operação durante o ensaio de permeabilidade: (a) vista frontal; (b) vista lateral com enfoque na bomba de alimentação..... 57

Figura 4.16: (a) cromatógrafo líquido com espectrometria de massas (CL/EM-EM); (b) amostras coletadas ao longo dos experimentos; (c) método de injeção das amostras no equipamento..... 60

Figura 5.1: Avaliação de confiabilidade dos sensores de vazão de permeado (a), alimentação (b) e concentrado (c) com equação da reta e coeficiente de correlação (R^2). 64

Figura 5.2: Avaliação da confiabilidade dos transdutores de pressão de alimentação (a), concentrado (b) e permeado (c), com equação da reta e coeficiente de correlação (R^2)..... 66

Figura 5.3: Dados obtidos nos ensaios de permeabilidade conduzidos antes dos experimentos (a) NF270-B1, (b) NF270-E1, (c) NF270-B2, (d) NF270-E2, (e) NF270-E1(2)..... 68

Figura 5.4: Comportamento das pressões de alimentação (PA), concentrado (PC), permeado (PP) e transmembrana (PTM) ao longo dos experimentos (a) NF270-B1 (pH = 7,2) e (b) NF270-B2 (pH = 10,3) 71

Figura 5.5: Fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e (b) Fluxo específico dos experimentos NF270-B1 (pH = 7,2) e NF270-B2 (pH = 10,3) 73

Figura 5.6: Recuperação dos experimentos NF270-B1(pH = 7,2) e NF270-B2 (pH = 10,3) ao longo do tempo de operação..... 74

Figura 5.7: Comportamento das pressões de alimentação (PA), concentrado (PC), permeado (PP) e transmembrana (PTM) ao longo dos experimentos (a) NF270-E1 (pH = 7,0) (b) NF270-E2 (pH = 10,0) e (c) NF270-E1(2) (pH = 7,0) 77

Figura 5.8: (a) Fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e (b) Fluxo específico dos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0), NF270-E2 (pH = 10,0) 79

Figura 5.9: Recuperação dos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0), NF270-E2 (pH = 10,0) 81

Figura 5.10: Comportamento do fluxo específico nos experimentos NF270-B1, NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,2; 7,0 e 7,0); NF270-B2 e NF270-E2 (pH = 10,3 e 10,0), normalizado a 25°C..... 86

Figura 5.11: Médias das recuperações obtidas os experimentos NF270-B1, NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,2; 7,0 e 7,0); NF270-B2 e NF270-E2 (pH = 10,3 e 10,0) 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais características físico-químicas do 17β-estradiol 22

Tabela 3.2: Frequência de detecção e concentração do 17β-estradiol (Lorenzon et al. (2007)) 22

Tabela 3.3: Principais mecanismos de separação com base no sistema de operação 29

Tabela 3.4: Características das membranas e do soluto que interferem nos mecanismos de rejeição 31

Tabela 3.5: Equações relativas aos parâmetros de operação e monitoramento dos sistemas de nanofiltração 35

Tabela 3.6: Resumo dos estudos sobre da remoção de hormônios por nanofiltração. 43

Tabela 4.1: Detalhamento das partes componentes da IP-NF 47

Tabela 4.2: Principais características da membrana NF270 48

Tabela 4.3: Pontos de amostragem nos experimentos do Grupo I. 59

Tabela 4.4: Pontos de amostragem nos experimentos do Grupo II. 59

Tabela 4.5: Parâmetros monitorados, métodos e equipamentos utilizados. 59

Tabela 4.6: Parâmetros para utilização do LC/MS-MS. 60

Tabela 4.7: Etapas para execução dos experimentos de nanofiltração 61

Tabela 5.1: Registros dos sensores de vazão ligados ao Arduino e dos sensores de vazão digital, assim como o erro relativo entre tais valores..... 63

Tabela 5.2: Registros do manômetro digital e dos transdutores de pressão ligados ao Arduino, assim como o erro relativo entre tais valores..... 67

Tabela 5.3: Equação da reta, R^2 e permeabilidade hidráulica dos ensaios realizados..... 70

Tabela 5.4: Valores de pH, Condutividade, UV 254 nm, TOC e rejeição ao longo da operação dos experimentos NF270-B1 (pH = 6,5) e NF270-B2 (pH = 10,5) 76

Tabela 5.5: Valores de pH, Condutividade, UV 254 nm, TOC e rejeição ao longo da operação dos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 6,5), NF270-E2 (pH = 10,5)..... 82

Tabela 5.6: Quantificação, remoção absoluta e remoção percentual de E2 nos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 6,5), NF270-E2 (pH = 10,5)..... 84

Tabela 5.7: Condições operacionais dos experimentos NF270-B1, NF270-E1, NF270-E1(2), NF270-B2 e NF270-E2 e respectivas rejeições..... 89

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIAÇÕES

μg – Micrograma

μL – Microlitro

°C – Grau(s) Celsius

ABS UV 254 nm – Absorbância de luz ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm

AEI – Água de Estudo I

AEII – Água de Estudo II

AWWA – American Water Works Associates

Bar – Unidade de pressão (aproximadamente igual a 1 atm)

BFA – Bisfenol -A

Caesb – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

Cm – Centímetro

CI – Carbono inorgânico

COD – Carbono orgânico dissolvido

CONP – Carbono orgânico não-purgável

COT – Carbono orgânico total

COV – Carbono orgânico volátil

CYN - Cilindrospermopsina

Da – Dalton (unidade de massa atômica)

E1 – Estrona

E2 – 17β-Estradiol

EE2 – 17α-Etinilestradiol

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

ETEBnorte – Estaçã de Tratamento de Esgoto Brasília Norte

FCT – Fator de Correção para a Temperatura

g – grama

h – hora

HCl – Ácido clorídrico

IP-NF – Instalação Piloto de Nanofiltração

IP-UF – Instalação Piloto de Ultrafiltração

Jp – Fluxo de permeado

L – Litro

Log D – coeficiente de partição octanol-água (dependente do pH)

Log Kow – coeficiente de partição octanol-água

LQ – Limite de Quantificação

LSA – Laboratório de Saneamento Ambiental

M – Fluxo específico

m^2 – metro quadrado

MeOH – Metanol

MF – Microfiltração

mg – Miligrama

mm –Milímetro

mL – Mililitro

MMC – Massa Molecular de Corte

MON – Matéria Orgânica Natural

NaOH – Hidróxido de sódio

NBR – Norma Técnica Brasileira

NF – Nanofiltração

ng – Nanogramas

nm – Nanômetros

OI – Osmose Inversa

PA – Pressão de Alimentação

PC – Pressão de Concentrado

PE – Perturbadores endócrinos

pH – Potencial Hidrogeniônico

pKa – logaritmo da constante de dissociação ácida

PP – Pressão de Permeado

PSM – Processos de Separação por Membrana

PTM – Pressão Transmembrana

r – Recuperação do módulo de membranas

R– Rejeição

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

T – Temperatura

TFC – Thin-film composite

UF – Ultrafiltração

UnB – Universidade de Brasília

1. INTRODUÇÃO

O crescimento urbano implica no aumento da demanda de água, evidenciando os problemas de disponibilidade e de acesso à água. Os resíduos gerados pelas atividades domésticas, comerciais e industriais, bem como o descompasso entre a infraestrutura do saneamento e o crescimento populacional desordenado, levam ao comprometimento dos corpos hídricos, incluindo os utilizados para abastecimento humano, exigindo maiores investimentos em sistemas de tratamento de água.

Os contaminantes emergentes são um grande desafio relacionado à qualidade da água. Apesar de conhecidos desde o início do século XX, apenas nas últimas décadas se tornaram motivo de preocupação, fato atrelado à evolução dos métodos analíticos para detecção e avanço dos estudos para identificação dos efeitos adversos causados à saúde de diferentes organismos.

Dentre os contaminantes de interesse sanitário e ambiental, encontram-se os perturbadores endócrinos (PE), substâncias capazes de alterar o funcionamento natural do sistema endócrino, causando impactos negativos à saúde da biota e de seres humanos. Até o momento, os PE foram atrelados a problemas como diferenciação sexual, desordens reprodutivas, alterações no sistema imunológico, entre outros. Esses compostos podem ser encontrados na água e/ou sedimentos em concentrações que variam de ng/L a μg/L, sendo o lançamento de efluentes domésticos e industriais a principal fonte de contaminação.

Das substâncias perturbadoras do sistema endócrino destaca-se o 17β-estradiol, hormônio lipossolúvel, produzido de forma natural pelos organismos, que atravessa facilmente a membrana celular e está relacionado ao sistema reprodutivo feminino. Na medicina humana, o 17β-estradiol vem sendo utilizado para terapias de reposição hormonal, no tratamento de desordens ginecológicas e no tratamento de câncer de próstata e/ou de mama, pós-menopausa.

Devido aos efeitos disruptivos, se estabeleceu, a certos PE, limites para lançamento de efluente em corpos hídricos e/ou para potabilidade de águas destinadas ao consumo humano. Em 2017, a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomendou que o 17β-estradiol fosse referência na avaliação da ocorrência de PE em águas destinadas ao consumo humano, recomendando um limite de concentração de 1 ng/L. Na Europa, o 17β-estradiol foi adicionado à lista de vigilância, sendo necessário realizar o monitoramento em águas destinadas ao consumo humano. Em contrapartida, a legislação brasileira ainda não estabeleceu nenhum limite ou recomendação de monitoramento.

No tratamento de água, o processo mais aplicado no Brasil é a tecnologia de ciclo completo, a qual compreende as etapas de coagulação/floculação, decantação, filtração e desinfecção, que se mostra eficaz na remoção de turbidez, matéria orgânica natural e patógenos. Em contrapartida, essa tecnologia apresenta uma baixa efetividade na remoção de contaminantes emergentes, como os PE, sendo necessária a adoção de tratamentos avançados.

Atualmente, os processos para remoção de contaminantes emergentes incluem a oxidação (ozônio, peróxido de hidrogênio, Fenton e foto-Fenton, entre outros processos oxidativos avançados (POA)), adsorção, em particular em carvões ativados (granular e pó) e os processos de separação por membranas (PSM).

A partir da década de 1960, com a dessalinização da água marinha por osmose inversa, os PSM passaram a ser utilizados no tratamento de água para consumo humano. Atualmente, tanto no Brasil, como no exterior, existem em operação estações de tratamento de água (ETA) que se utilizam dos PSM, mas por ser um processo relativamente novo, para serem aplicados, demandam estudos para aprimorar e otimizar seu desempenho operacional.

Os processos de separação por membranas mais usados no tratamento de água para abastecimento são os que usam como força motriz para operação o diferencial de pressão, podendo ser divididos em 4 grupos: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). As membranas de baixa pressão, MF e UF, capazes de substituir os processos tradicionais de separação sólido-líquido, são indicadas para remoção de sólidos suspensos, patógenos, algas, entre outros. As membranas de alta pressão, NF e OI, são empregadas para remoção de substâncias inorgânicas dissolvidas, carbono orgânico total e contaminantes de menor peso molecular.

No Distrito Federal, a ETA Lago Norte, operada com sistema de tratamento de UF, utiliza como manancial de captação o Lago Paranoá. Nesse mesmo corpo hídrico são lançados os efluentes oriundos de duas estações de tratamento de esgoto (ETEB Sul e ETEB Norte), fontes potenciais de contaminação de poluentes emergentes. Sabendo da inadequação da UF para remoção dos PE e outros contaminantes emergentes, faz-se necessário investigar tecnologias complementares para remoção destes compostos.

Nesse contexto, o presente trabalho avalia, em caráter preliminar, uma alternativa de complementação do tratamento de água na ETA Lago Norte usando a nanofiltração. Avaliar a aplicação dessa tecnologia no tratamento de água proporciona novas ferramentas na produção de água mais segura para o abastecimento humano.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo geral avaliar, em escala piloto, a remoção de 17β-estradiol pela membrana de nanofiltração NF270, com matriz de permeado do sistema de ultrafiltração da Estação de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte - Brasília - Distrito Federal.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Aprimorar a instalação piloto de nanofiltração (IP-NF) em relação ao controle e monitoramento dos parâmetros operacionais de vazão e pressão;
- Avaliar a influência do valor de pH da matriz de permeado da UF da ETA Lago Norte na rejeição do 17β-estradiol;
- Avaliar a influência do valor de pH da matriz de permeado da UF da ETA Lago Norte na produção do permeado;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PERTUBADORES ENDÓCRINOS

O sistema endócrino pode ser definido como um conjunto de glândulas responsáveis pela produção e liberação de hormônios, com objetivo de controlar as reações fisiológicas do organismo. Substâncias que possam alterar o funcionamento do sistema endócrino, causando efeitos adversos à saúde são classificadas como perturbadores endócrinos (PE). Segundo a Comissão Europeia (2007), os PE são substâncias exógenas que podem ser classificadas em: hormônios naturais liberados por animais e seres humanos (estradiol, estrona, estriol); substâncias químicas naturais (toxinas produzidas por plantas; fitoestrogênios; e fungos); substâncias farmacêuticas sintéticas hormonalmente ativas (anticoncepcionais) e produtos químicos sintéticos (alguns pesticidas e químicos industriais).

A exposição a esses compostos está ligada à ingestão de alimentos contaminados, contato direto com água, ar e solo contaminados e uso recorrente de produtos químicos comerciais como detergentes, químicos, pesticidas, cosméticos e fármacos (Castro, 2002). A presença dos PE nos corpos hídricos é decorrente, principalmente, das descargas de efluentes domésticos e industriais. Somado a isso, Nogueira (2003) expõe que os PE são substâncias orgânicas, lipofílicas e semivoláteis, o que facilita sua dispersão em ambientes aquáticos.

3.1.1 Mecanismos de ação e efeito tóxicos

Segundo a Comissão Europeia (1999), os PE podem atuar nos organismos sob três mecanismos (Figura 3.1): efeito agonista (imitando os hormônios naturais); efeito antagonista (bloqueando os efeitos do hormônio ou receptor específico); e alteração na síntese, transporte, metabolismo ou excreção (estimulando ou inibindo o sistema endócrino levando a sub ou superprodução).

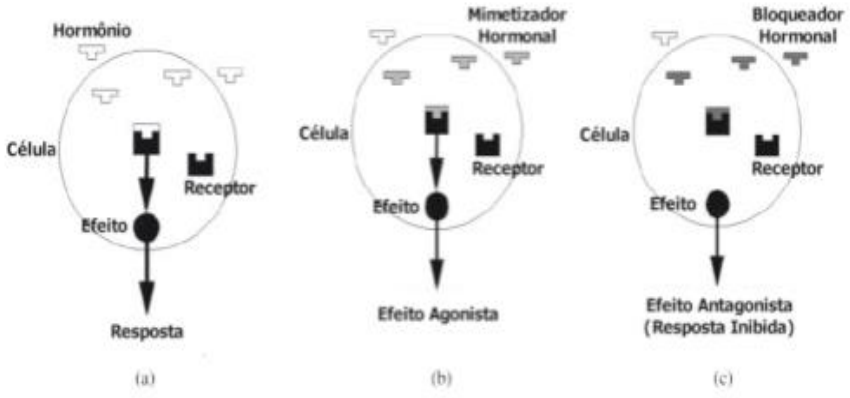


Figura 3.1: Mecanismos de ação dos perturbadores endócrinos (Ghiselli e Jardim, 2007)

Os efeitos adversos dos perturbadores endócrinos dependem da dose, da duração e forma de exposição, assim como da carga genética e da fase de crescimento ou desenvolvimento do organismo. Segundo Castro (2002), na saúde humana, os PE estão atrelados ao desenvolvimento de doenças como câncer de mama e próstata, redução da fertilidade masculina, alteração na glândula tireóide, supressão de imunidade e efeitos neurocomportamentais. De forma semelhante, Castro (2002) relata disfunções endócrinas em espécies aquáticas e animais silvestres. Em aves e peixes foi constatado o desenvolvimento anormal da tireóide. Já para crustáceos, peixes, pássaros, répteis e mamíferos notou-se uma diminuição da fertilidade e alterações sexuais e imunológicas.

Bitencourt *et al.* (2011) analisaram o efeito da exposição na Tilápia da espécie *Oreochromis niloticus* às concentrações de 5 e 15 μg/L de 17β-estradiol. Em condições laboratoriais, após a exposição de 7 dias, fígados e brânquias foram extraídos para análise de três isoformas do citocromo P450 (Etoxiresorufina-O-desetilase (EROD); Pentoxiresorufina-O-despentilase (PROD); e Benziloxiresorufina-O-desbenzilase (BROD)). Os resultados mostraram que a atividade da PROD e da BROD foi significativamente alterada, causando disfunções nas brânquias e fígados.

Harzer *et al.* (2015) avaliaram a função hepática de peixes da espécie *Rhamdia quelen* após exposição aos perturbadores endócrinos estriol e estrona. Os peixes foram expostos por 30 dias sob uma concentração de 50 μg/L de hormônio. Os resultados apontaram alterações nas enzimas hepáticas e um quadro de lesão no hepatócito.

Lupepsa *et al.* (2017) avaliaram o efeito do 17β-estradiol sobre a espécie de peixe *Astyana altiparanae*. Os peixes, expostos a uma concentração de 600 ng/L, foram observados sob diferentes tempos (24h, 48h e 96h). Os resultados demonstraram que o perturbador endócrino promoveu 3 (três) alterações cromossômicas e diversas alterações morfológicas nucleares.

Pontelli (2019) avaliou a correlação entre os níveis de PE na urina humana e a síndrome do olho seco, doença multifatorial causada por alterações no filme lacrimal. Os participantes responderam um questionário sobre hábitos alimentares, uso de medicamentos, cosméticos e produtos de higiene pessoal, a fim de avaliar à exposição ambiental aos PE. Os resultados apontam que os perturbadores metilparabeno, etilparabeno e o ácido metil-protocatecuico estão associados ao maior comprometimento da doença do olho seco.

3.1.2 17β-estradiol

Dentre os PE, o subgrupo dos hormônios merece destaque, uma vez que podem ser encontrados na forma natural ou sintética. Na forma sintética, o estrogênio mais conhecido é o 17α-etinilestradiol. Já na forma natural, são o 17β-estradiol e a estrona.

O 17β-estradiol, hormônio lipossolúvel, atravessa facilmente a membrana celular e está relacionado ao sistema reprodutivo feminino, favorecendo a proliferação celular, o crescimento dos tecidos dos órgãos sexuais e sendo responsável pelo desenvolvimento da maioria dos caracteres sexuais secundários da mulher (Guyton, 1989). Na medicina humana, o 17β-estradiol pode ser utilizado na terapia de reposição hormonal, no tratamento de desordens ginecológicas e no tratamento de câncer de próstata e de mama (Johnson e Harvey, 2002). As características físico-químicas do 17β-estradiol são apresentadas na Tabela 3.1.

Dos três estrogênios presentes em grandes quantidades no plasma da mulher (17β-estradiol, estrona e estriol), o 17β-estradiol é o que possui maior potência estrogênica, sendo esta 12 vezes maior do que a da estrona e 80 vezes maior que a do estriol (Guyton, 1989). A potência estrogênica é uma métrica que caracteriza o potencial de interferência na saúde do organismo.

Diante do potencial de interferência na saúde dos organismos, em 2017, o Gabinete Regional para a Europa da OMS recomendou que o 17β-estradiol fosse uma referência na avaliação da presença de PE em águas destinadas ao consumo humano, com limite de concentração de 1 ng/L. Na Europa, o 17β-estradiol foi adicionado à lista de vigilância por meio da Diretiva (UE) 2020/2184, sendo necessário realizar o monitoramento em águas destinadas ao consumo humano. De forma similar, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) adicionou o 17β-estradiol a lista de contaminantes candidatos a determinação regulatória. Em contrapartida, a legislação brasileira, por meio da Portaria GM/MS n° 888/2021, não estabelece nenhum limite ou recomendação de monitoramento.

Com relação a frequência de detecção e às concentrações usualmente encontradas no meio ambiente, Vulliet e Crén-Olivé (2011) analisaram a presença do 17β-estradiol, em 71 amostras de águas superficiais e 70 amostras de águas subterrâneas. Os resultados apontaram uma concentração média em águas superficiais de 0,2 ng/L, com presença em 1% das amostras. Para águas subterrâneas, a concentração média foi de 0,4 ng/L, estando presente em 10% das amostras. De forma semelhante, Lorenzon *et al.* (2007) avaliaram a presença e as concentrações do 17β-estradiol em 28 amostras de água do Córrego Rico em Jaboticabal-SP. O resultado encontrado pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Principais características físico-químicas do 17β-estradiol

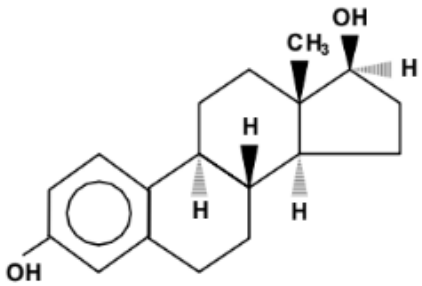
Características físico-químicas	
Fórmula química	$C_{18}H_{24}O_2$ (b)
Massa molecular (g/mol)	272,39 (b)
Largura molecular (nm)	0,85 (a)
Altura molecular (nm)	0,65 (a)
Comprimento molecular (nm)	1,39 (a)
Solubilidade em água a 20°C (mg/L)	13 (b)
pKa (20°C)	10,4 (b)
log Kow	4,0 (b)
log D	3,94 (a)
Estrutura molecular	 (b)
pKa: constante de dissociação ácida log D: coeficiente de partição iônica log Kow: coeficiente de partição octanol/água	
Yangali-Quintanilla et al. (2009)[(a)] Montagner e Jardim, (2011)[(b)]	

Tabela 3.2: Frequência de detecção e concentração do 17β-estradiol (Lorenzon *et al*. (2007))

Ponto de monitoramento	Amostras	Frequência (%)	Concentração média (ng/L)
CR1 - Nascente	7	28	23,3
CR2 - Após município de Monte Alto	7	28	9,4
CR3 - Captação de água para abastecimento	7	14	25,8
PT4 - Após passagem pela ETA	7	14	6,8

*Limite de quantificação (LQ): 7,5 ng/L. CR – Córrego Rico

3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Para o abastecimento humano, a água deve se adequar aos padrões de potabilidade definidos pela Portaria GM/MS N°888/2021. Para isso, a água bruta deve passar por uma série de processos de tratamentos em diferentes unidades. Esse conjunto de unidades é denominado ETA, segundo a NBR 12216/1992. Os processos e unidades de tratamento empregados variam conforme a qualidade da água bruta, o custo e facilidade de implementação, operação e manutenção, a qualidade final da água tratada, facilidade de obtenção de produtos químicos e a localidade de implementação. Di Bernardo (2005) classifica as tecnologias de tratamento em dois grandes grupos: com coagulação química, na qual predominam mecanismos físico-químicos e sem coagulação química, na qual predomina o mecanismo biológico.

No Brasil, o sistema de tratamento utilizado é o de ciclo completo, o qual compreende as etapas de coagulação/floculação, decantação, filtração e desinfecção. Segundo o IBGE (2010), no Brasil 69,2% da água tratada é proveniente de tratamento de ciclo completo, enquanto 7,5% recebe outro tipo de tratamento, como a filtração direta e dessalinização. Mesmo que eficiente na remoção de patógenos, turbidez e cor verdadeira, o tratamento por ciclo completo não remove alguns íons metálicos e poluentes orgânicos dissolvidos como os PE. Nesse sentido, é preciso complementar ou aprimorar as tecnologias convencionais, adotando-se tecnologias avançadas como a adsorção por carvão ativado, POA ou PSM, objeto de estudo.

3.2.1 Tipos de membranas

As membranas são barreiras físicas que separam duas fases e que restringe total, ou parcialmente, a passagem de espécies químicas sem que ocorra qualquer transformação química ou biológica durante a operação. Durante o processo de separação ocorrem três correntes de fluxo: (i) a de alimentação de água bruta, (ii) o permeado, que representa a água livre de impurezas, e (iii) o concentrado, solução contendo os solutos rejeitados. Na Figura 3.2 observa-se o funcionamento simplificado da membrana.

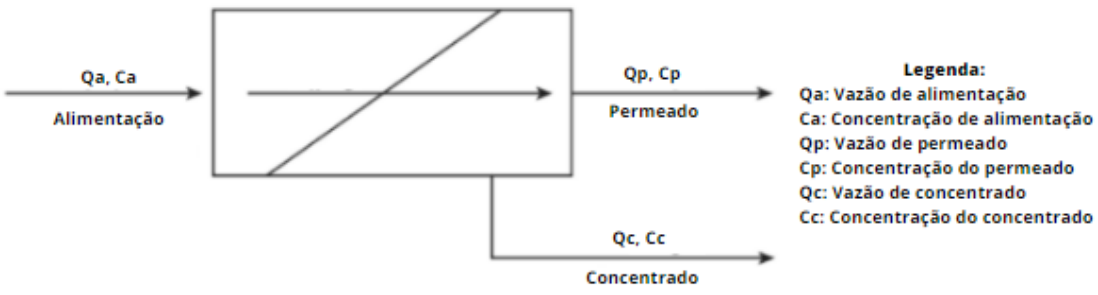


Figura 3.2: Funcionamento da membrana (modificado – AWWA, 2007)

Na produção de água para consumo humano, as membranas mais comumente utilizadas são de ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), que tem como força motriz o gradiente de pressão. Tais membranas, respectivamente, possuem diâmetros de poro cada vez menores, sendo capazes de rejeitar compostos e substâncias com massas e dimensões progressivamente menores. Na Figura 3.3 pode se observar uma visão geral dos diferentes tipos de membrana, assim como os compostos alvos comumente rejeitados.

Os sistemas de UF e MF operam em baixa pressão (100 a 1000 Kpa), e se utilizam de membranas microporosas para remoção de material particulado (turbidez, microrganismos e algas). Os sistemas de NF e OR operam em alta pressão (500 a 15.000 Kpa), e se utilizam de membranas semipermeáveis para remoção de compostos de baixo peso molecular ou íons dissolvidos. Cabe ressaltar que os sistemas NF e OR são capazes de remover material particulado, apesar de, nesse caso, não ser indicado devido à rápida obstrução da membrana (AWWA, 2007). As membranas de eletrodiálise (ED) ou eletrodiálise reversa (EDR) operam com o gradiente de potencial elétrico sendo a força motriz e tem como objetivo a remoção de moléculas ionizadas.

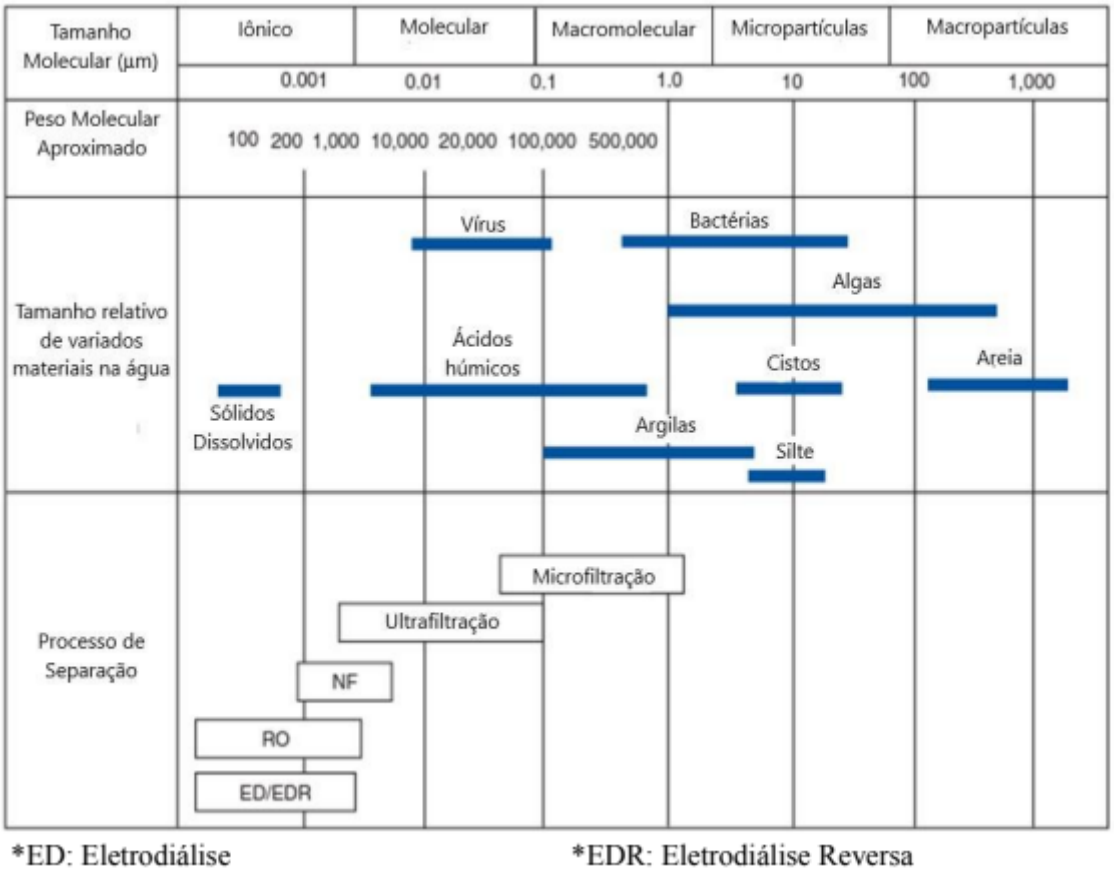


Figura 3.3: Visão geral das membranas e compostos alvos comumente removidos pelos diferentes processos de separação (modificado – AWWA, 2007)

3.2.2 Características das membranas

De acordo com o material de fabricação, as membranas podem ser classificadas em inorgânicas (materiais e óxidos metálicos, cerâmicas) e orgânicas (acetato de celulose e/ou polímeros). Membranas de acetato de celulose possuem limitações em seu uso. A depender do pH e da temperatura da água, o acetato de celulose pode hidrolisar, resultando em uma menor rejeição de sal. Somado a isso, as membranas podem ser deterioradas na presença de microrganismos devido à atividade de enzimas liberadas. As membranas poliméricas são mais tolerantes às variações do pH (2 a 12), não sofrendo hidrólise nem ataques biológicos de microrganismos. São comumente utilizadas no tratamento de água por possuírem maior espectro de rejeição e necessitarem de pressão de operação menor. Em contrapartida, tais membranas podem sofrer ação oxidante, o que diminui sua rejeição de sais (AWWA, 2007). Considerando águas com alto teor de material orgânico, as membranas de acetato de celulose oferecem benefícios em termos de bioincrustação, exigindo menor frequência de limpeza e oferecendo possibilidade de redução do pré-tratamento (AWWA, 2007).

Em relação à morfologia, as membranas são classificadas em: (i) simétricas homogêneas e (ii) assimétricas homogêneas ou compostas (Figura 3.4). Nas membranas simétricas, a resistência à transferência de massa é determinada pela espessura da membrana. As membranas assimétricas compostas, denominadas *thin-film composite* (TFC), são fabricadas com uma camada de polímero ativa na parte superior, sobre uma camada microporosa, usualmente de polissulfona (Figura 3.5). Nessas membranas, a resistência à transferência de massa é determinada pela espessura da camada ativa superior (Idarraga-Moraa *et al.*, 2017)

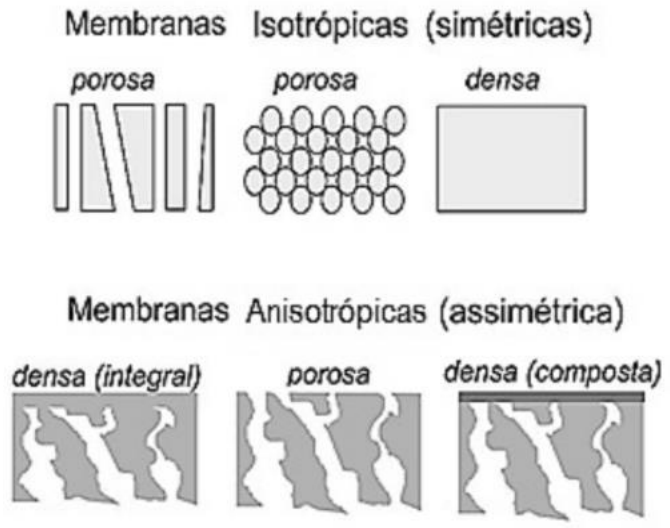


Figura 3.4: Classificação das membranas quanto à morfologia (Habert *et al*., 2006)

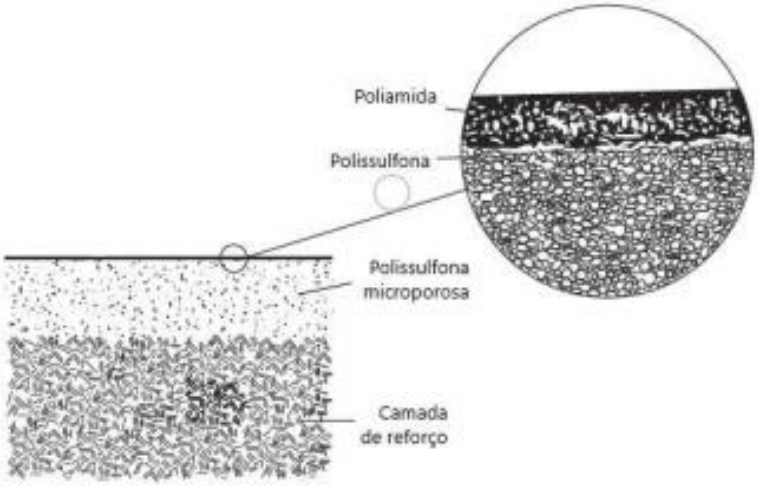


Figura 3.5: Seção transversal de membranas TFC (modificado - AWWA, 2007)

Com relação aos modelos hidráulicos de operação, os processos de separação de membranas se dividem em: fluxo frontal (*dead-end*) e fluxo tangencial ou cruzado (*crossflow*). No fluxo frontal (Figura 3.6(a)), a água bruta atravessa perpendicularmente à membrana, e as partículas retidas se acumulam na sua superfície, favorecendo a formação de incrustação e reduzindo o volume produzido de permeado. No fluxo tangencial (Figura 3.6(b)), a água bruta entra em paralelo à superfície da membrana, com o permeado atravessando a membrana e o concentrado deslocando-se tangencialmente à superfície.

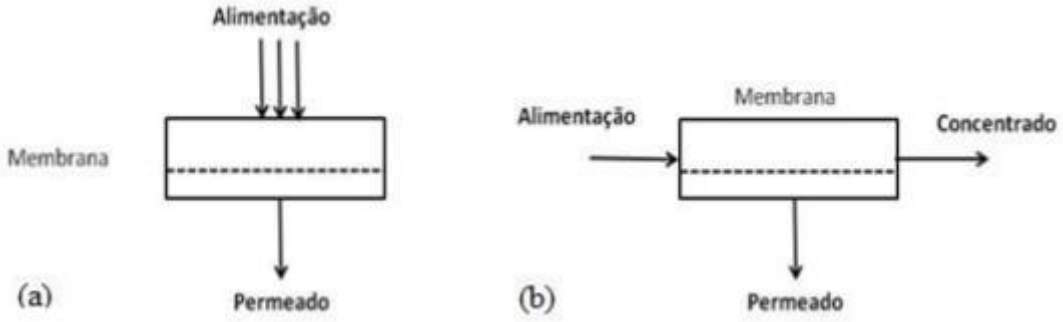


Figura 3.6: Configuração hidráulica (a) frontal e (b) tangencial dos processos de separação por membranas

Para aplicação do PSM é importante definir sua configuração, levando em consideração fatores como: custos, facilidade de operação, modelo hidráulico, facilidade de colmatação e espaço físico disponível para implementação. Com objetivo de se utilizar membranas que maximizem a área superficial por unidade de volume, priorizam-se módulos compactos. Nesse sentido, dificilmente são utilizadas membranas em formato de disco, pois acarretaria elevado custo e baixa resistência mecânica (facilidade de ruptura) (Schleicher, 2013). Os módulos compactos

podem ser classificados em: (i) tubulares (geometria cilíndrica) e (ii) laminares (geometria plana). Os módulos tubulares se dividem em: membranas tubulares, capilares ou de fibra oca (*hollow fiber*). Já os módulos laminares se dividem em: membranas planas, enroladas em espiral (*spiral wound*) ou superpostas (*pillow-shaped*).

As membranas de fibra oca apresentam diâmetro reduzido (da ordem de 0,1 μm), com fluxo podendo ocorrer de duas formas: (i) de dentro para fora, quando a água bruta é inserida na parte interna, e (ii) de fora para dentro, quando o permeado é recolhido no interior das fibras. Podem ser agrupadas e fixadas nas duas extremidades do vaso de pressão (Figura 3.7(a)), facilitando a separação do permeado e concentrado ou fixadas em apenas uma das extremidades (Figura 3.7(b)), o que facilita a remoção do material incrustante entre as fibras.

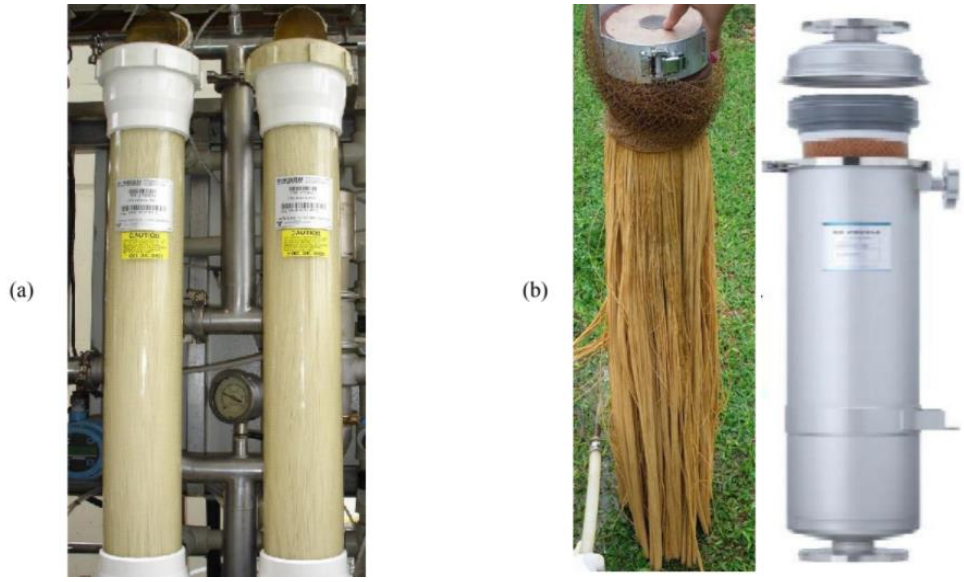


Figura 3.7: (a) Membrana de fibra oca tradicional; (b) Membrana de fibra oca com uma das extremidades livres

As membranas tubulares, versão maior e mais rígida das membranas de fibras ocas, operam com fluxo de dentro para fora. Com diâmetro usual entre 5-10 mm as membranas tubulares não estão propensas a obstruções e possuem baixa área por volume, resultando em um custo mais elevado (AWWA, 2007). As membranas em espiral são fabricadas como folhas planas. Posicionada entre dois espaçadores (canal de coleta de permeado e canal de alimentação de água bruta), a membrana é enrolada em torno de um tubo perfurado, o qual permite o escoamento do permeado. Para melhor eficiência operam em pressões elevadas, sendo assim, mais utilizadas em sistemas de NF e OR. As Figuras 3.8 e 3.9 apresentam o funcionamento das membranas em espiral e os componentes do sistema, respectivamente.

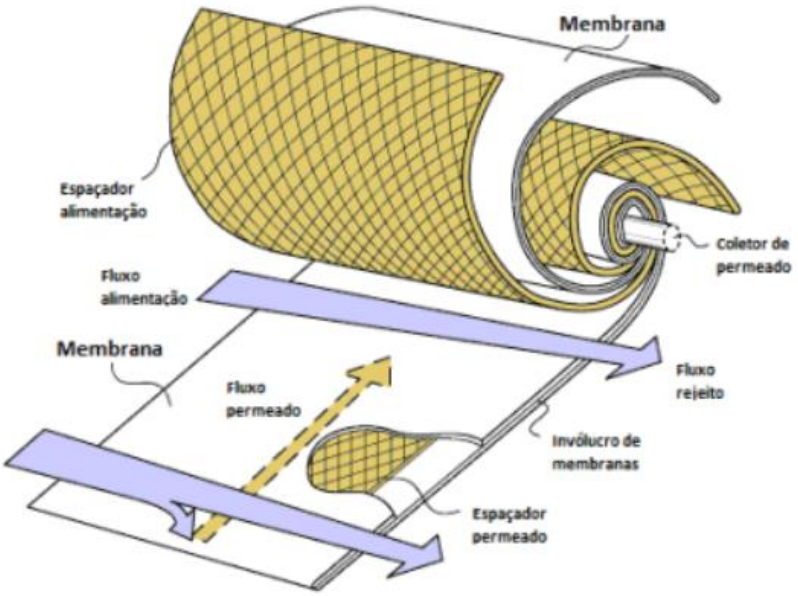


Figura 3.8: Esquema do módulo de membrana em espiral (modificado – MTR Inc.)

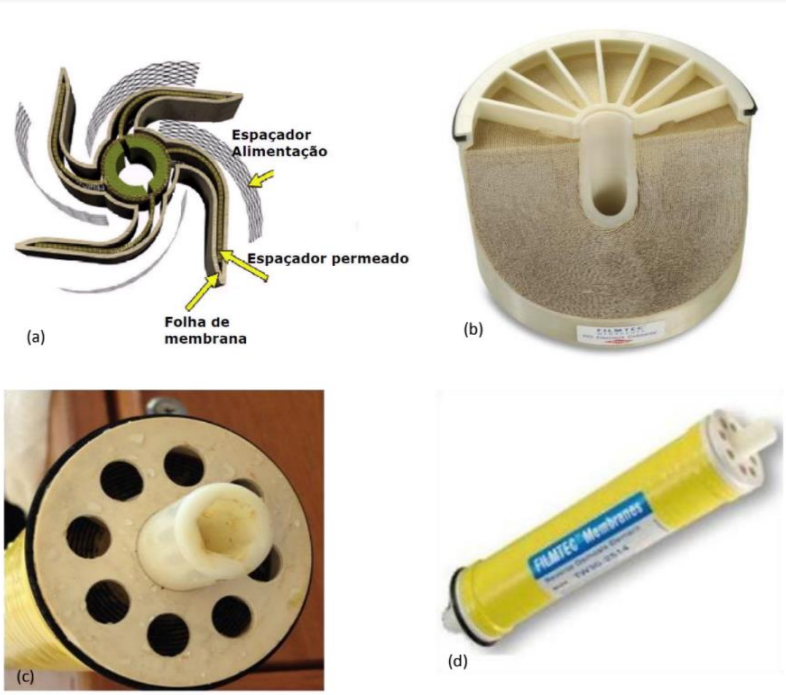


Figura 3.9: (a) Esquema da membrana em espiral, (b) e (c) Extremidades do módulo, e (d) Módulo de membrana em espiral. (modificado - Peig, 2013)

Para membranas que operam em alta pressão (NF e OR), escolhido o sistema e a configuração das membranas, é preciso definir o modo de operação e arranjo. Os modos de operação se dividem em: (i) contínuo (passagem única, recirculação parcial, múltiplo estágio, tratamento parcial ou duplo passe) e (ii) intermitente (recirculação total). Para determinação do arranjo das membranas, avaliam-se os seguintes parâmetros: (a) taxa de recuperação de água e remoção de

sais; (b) qualidade do permeado a ser obtido; (c) características da água de alimentação; e (d) do tipo de processo utilizado.

Na Figura 3.10 apresenta-se um modelo genérico de um sistema de múltiplo estágio para NF aplicado ao abrandamento da água. Neste arranjo, o permeado é coletado em cada um dos estágios e o concentrado é encaminhado para o estágio seguinte, o que permite um aumento na produção de permeado, assim como, da recuperação do sistema.

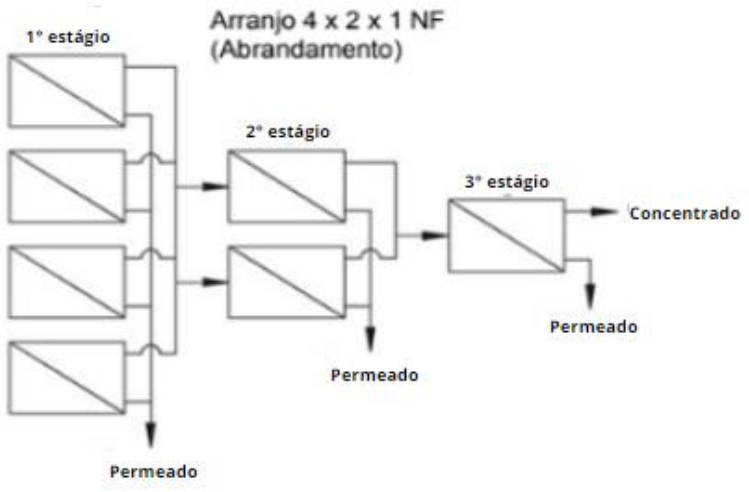


Figura 3.10: Modelo genérico de um sistema de múltiplo estágio (4 x 2 x 1) para nanofiltração (modificado - AWWA, 2007)

3.2.3 Mecanismos de remoção

Como já dito, as membranas têm como objetivo a separação de duas fases que restringe total ou parcialmente a passagem de espécies químicas e/ou biológicas. Segundo Aptel e Buckley (1996) *apud* Amorim (2007), essa separação pode ocorrer por três tipos de mecanismos: (i) baseado nas diferenças de tamanho das partículas (efeito de peneiramento, exclusão por tamanho); (ii) baseado nas diferenças de solubilidade, difusão e adsorção (mecanismos de difusão); e (iii) baseado nas diferenças de cargas elétricas (efeito eletroquímicos). Na Tabela 3.3, são apresentados os principais mecanismos de separação com base no tipo de membrana.

Tabela 3.3: Principais mecanismos de separação com base no sistema de operação. Fonte: Autoria própria

Sistema de operação	Principal mecanismo de separação
MF/UF	Exclusão por tamanho
NF/OR	Solubilidade, difusão e adsorção
ED/EDR	Diferença de cargas elétricas

Para que a rejeição ocorra de forma eficiente é preciso analisar e entender a influência das características físico-químicas da membrana e das características químicas do soluto (Tabela 3.4). De forma análoga, é preciso se atentar às características físico-químicas da água bruta (presença de matéria orgânica, temperatura, dureza, pH) e aos fatores operacionais do sistema (pressão, velocidade tangencial e vazão de alimentação). Na Figura 3.11 apresenta-se um diagrama de rejeição para compostos orgânicos aplicado às membranas de NF/OR. Essa análise leva em consideração as características físico-químicas do soluto.

3.2.4 Mecanismos de obstrução

Nos processos de separação em membranas ocorre a rejeição das espécies químicas e biológicas, levando à obstrução das membranas. Esse fenômeno é responsável pela redução do fluxo de alimentação e produção do permeado, assim como do aumento da pressão transmembrana e resistência da membrana. As obstruções podem ser classificadas de acordo com a origem da substância incrustante. Em membranas de baixa pressão (MF/UF), a obstrução pode ocorrer de três formas: (i) partículas inorgânicas (*fouling*), (ii) matéria orgânica natural (substâncias húmicas) e (iii) bioincrustação (*biofouling*). Em membranas de alta pressão (NF/OR), a obstrução pode ocorrer por matéria orgânica ou inorgânica, incrustação biológica e/ou polarização de concentração (PC).

A obstrução por partículas (*fouling*) pode ocorrer por três mecanismos: adsorção no poro (parede do interior do poro), bloqueio do poro e pela formação de torta (camada de partículas que recobre toda superfície da membrana). A Figura 3.12 ilustra os mecanismos de obstrução por partículas (*fouling*).

Incrustações por matéria orgânica natural, ou substâncias húmicas, podem ocorrer de forma semelhante às incrustações inorgânicas, ou seja, por meio da adsorção no poro ou formação de um gel de coesão na torta, sob a superfície da membrana. Importante ressaltar que as características físico-químicas de tais substâncias influenciam nas características superficiais das membranas, como carga e hidrofobicidade.

As incrustações biológicas ocorrem pela rejeição de microrganismos, os quais ficam retidos em uma matriz polimérica, produzida pelos próprios microrganismos, formando uma camada ativa para seu crescimento e desenvolvimento (biofilme) na superfície da membrana. Nessa camada podem acontecer reações enzimáticas ou liberação de subprodutos que prejudiquem o processo de tratamento de água, levando à perda na produção do permeado.

Tabela 3.4: Características das membranas e do soluto que interferem nos mecanismos de rejeição

Características da membrana	**Importância**
Massa molar de corte (MMC)	Representa o peso molecular de um soluto com rejeição de 90% pela membrana. Quantifica a rejeição da membrana. Deve ser analisada em conjunto com as outras características.
Diâmetro do poro / Morfologia da membrana	Importante para o mecanismo de exclusão por tamanho. Diretamente controlado pelo diâmetro dos poros da membrana, o qual pode ser alterado por possíveis obstruções e, às vezes, pela alteração de pH.
Ângulo de contato	Indica o grau de hidrofobicidade da membrana. Ângulo zero, a membrana é totalmente hidrofílica. Membranas com ângulos de contato entre 10° e 30° são consideradas hidrofílicas e entre 70° e 90°, hidrofóbicas.
Afinidade com a água	Membranas hidrofílicas formam ligações de hidrogênio com as moléculas de água, formando uma camada fina de água na superfície da membrana, que atua como obstáculo para os solutos hidrofóbicos. Nas membranas hidrofóbicas, há maior facilidade de adsorção dos solutos.
Rejeição de sal - % de rejeição de um sal específico	Indicado pelo fabricante para quantificar a remoção. Não possuem estudos que confirmam a relação entre alta rejeição a sal com alta remoção dos contaminantes.
Potencial Zeta	Representa a carga da superfície da membrana. Pode influenciar a remoção por causa das interações eletrostáticas. É influenciado pelo pH.
Características do soluto	**Importância**
pKa - Constante de dissociação ácida	Capacidade da molécula em perder prótons. Quanto menor o pKa, mais forte é o caráter ácido e maior sua tendência em liberar o próton. Quando o valor do pH for igual ao pKa, a concentração do soluto na forma ácida e na básica são iguais. Em valores de pH maiores que o pKa, 50% das moléculas se encontram dissociadas e 50% permanecem em sua forma molecular.
log Kow - coeficiente de partição octanol-água	Razão da concentração de um composto nas duas fases imiscíveis: octanol e água. Indica a hidrofobicidade do soluto. Kow > 2 são considerados hidrofóbicos.

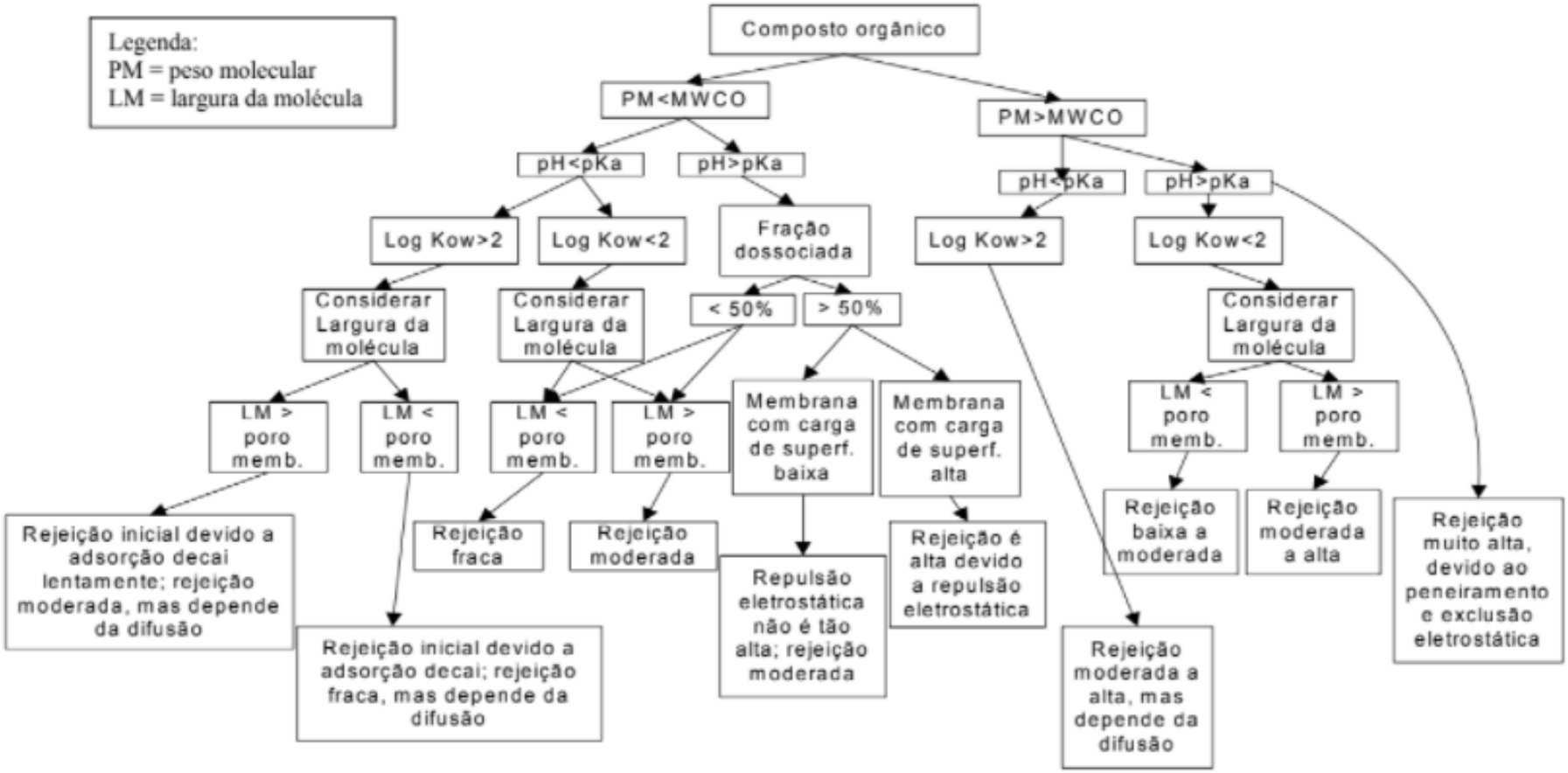


Figura 3.11: Diagrama de rejeição para compostos orgânicos aplicado a membranas de osmose reversa e nanofiltração baseado nas características físico-químicas do soluto (modificado - Bellona *et al*, 2004)

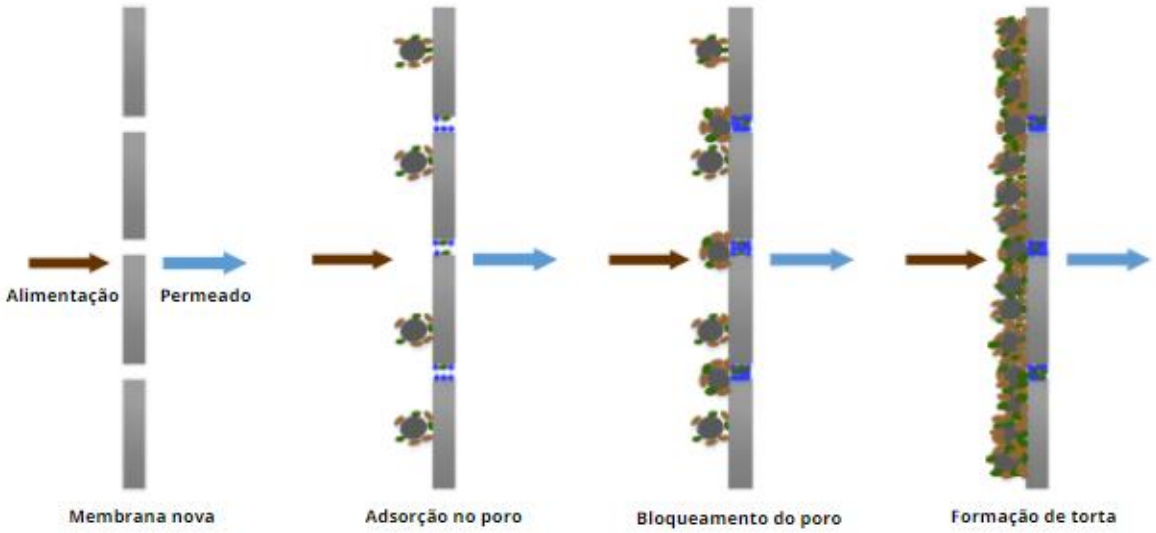


Figura 3.12: Mecanismos de obstrução por partículas (modificado – Iorhemen *et al.*, 2016)

A polarização de concentração representa a queda inicial do fluxo de permeado e é resultado da maior pressão osmótica na interface solução-membrana. O aumento da concentração do soluto nas proximidades da membrana aumenta a resistência ao transporte do solvente. Ao atingir o estado estacionário esse fenômeno se estabiliza, entrando em ação os mecanismos de obstrução (*fouling*) citados previamente (Figura 3.13).

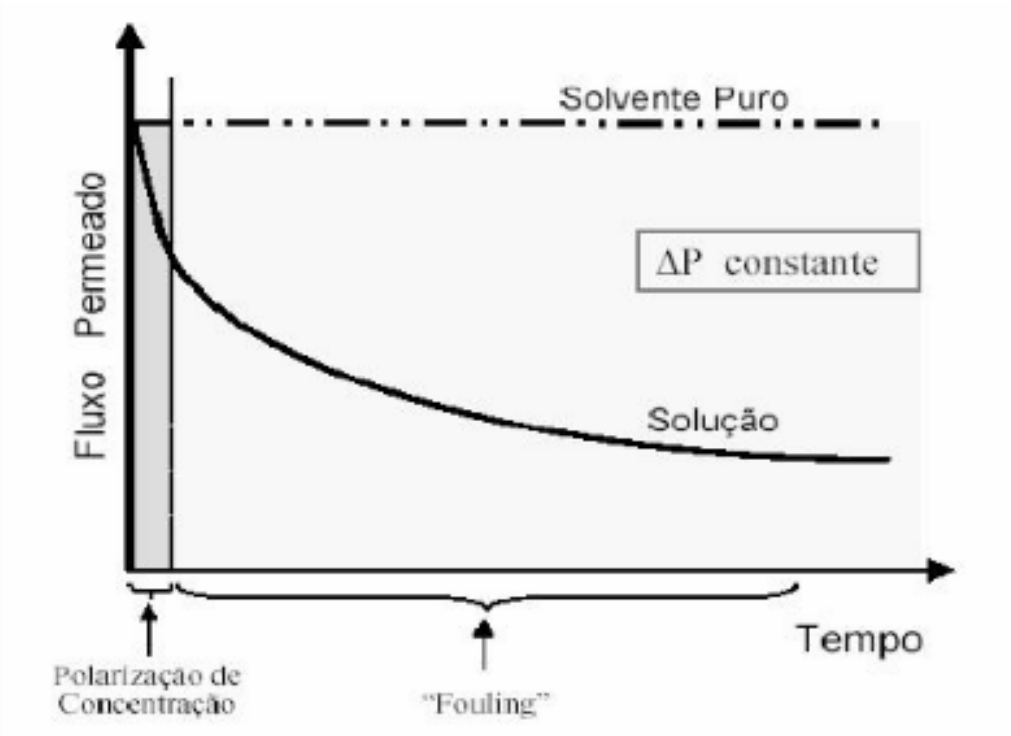


Figura 3.13: Variação do fluxo de permeado conforme o tempo, sob pressão constante, com base nos diferentes mecanismos de obstrução (Habert, 2006)

3.2.5 Membranas de nanofiltração – equações aplicáveis

As membranas de NF se assemelham às membranas de OR, atuando sob os mesmos mecanismos de transporte e rejeição. As principais diferenças se encontram na camada ativa menos restritiva e possibilidade de operação em menor pressão. Segundo Goncharuk *et al*. (2011) a NF permite maiores fluxos de permeado e, por consequência, apresenta maior recuperação. Segundo USEPA (2005) as membranas de NF apresentam massa molar de corte (MMC) entre 200 e 1000 g/mol, o que possibilita uma rejeição maior que 98% para solutos inorgânicos multivalentes e solutos orgânicos não voláteis com alto valor de MMC. Para solutos monovalentes, a rejeição é inferior a 75%, sendo fortemente dependente do pH e dos tipos de co-íons presentes na água bruta (Bergman, 2005 apud Simões, 2016).

As membranas NF e OR são fortemente influenciadas pela qualidade da água bruta, temperatura e pressão de operação, sendo preciso a normalização de dados para avaliação das mudanças de desempenho ocasionadas por parâmetros operacionais e/ou incrustações. Além disso, a normalização de dados permite a comparação do desempenho real com desempenho de referência, possibilitando prever coma antecedência potenciais problemas. A variação da temperatura leva a alteração na viscosidade da água e, consequentemente, da difusividade, modificando o fluxo através da membrana. Sendo assim, a normalização do fluxo a uma determinada temperatura (Equação 3.5) tem como objetivo avaliar a produtividade do sistema independentemente das alterações da temperatura da água. Para membranas de MF e UF a temperatura de referência é de 20°C, enquanto para membranas de NF e OR, a temperatura é de 25°C (USEPA, 2005). Nesse sentido, é proposto um fator de correção para temperatura (Equação 3.7), o qual é dependente de uma constante específica da membrana, a depender do fabricante. Para este trabalho serão utilizadas as equações propostas pela FILMTEC^{TM}.

Para os PSM em que atuam os mecanismos de rejeição baseados na diferença de solubilidade, difusão e/ou adsorção, no cálculo da pressão transmembrana (PTM), deve se considerar, além da diferença de pressão entre alimentação e permeado, a pressão osmótica, uma vez que a rejeição de sais pode atuar contra o transporte de água através da membrana. A pressão osmótica leva em consideração a concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) em cada lado da membrana. Para este presente trabalho, sendo a matriz o permeado da UF da ETA Lago Norte, pode-se deduzir que os STD se apresentarão em baixas concentrações, podendo assim, desconsiderar a pressão osmótica. Nesse contexto, o cálculo da PTM leva em consideração somente o primeiro termo da Equação 3.3. Na Tabela 3.5 são apresentadas as principais equações para definição dos parâmetros de operação e monitoramento dos sistemas de NF.

Tabela 3.5: Equações relativas aos parâmetros de operação e monitoramento dos sistemas de nanofiltração

Parâmetro	**Definição**	**Equação**		
Recuperação (%)	Relação entre a vazão de permeado e de alimentação	$r = \frac{Qp}{Qa} * 100$	Qp: vazão de permeado (L/min) Qa: vazão de alimentação (L/min)	Equação 3.1
Rejeição (%)	Concentração do soluto no permeado sobre a alimentação	$R = \left(1 - \frac{Cp}{Caa}\right) * 100$	Cp: concentração no permeado (µg/L); Caa: concentração na alimentação (µg/L)	Equação 3.2
Pressão Transmembrana (bar)	Gradiente da força motriz para o transporte de água através da membrana	$PTM = \left\{\frac{Pa + Pc}{2} - Pp\right\} - \left\{\left[\frac{STDa + STDc}{2} - STDp\right] * 0{,}01 \frac{psi}{\frac{mg}{L}}\right\}$	Pa: pressão de alimentação (bar); Pc: pressão do concentrado (bar); Pp: pressão do permeado (bar) STDa: na alimentação [M/L^3]; STDc: no concentrado [M/L^3]; STDp: no permeado [M/L^3]	Equação 3.3
Fluxo de permeado (L/h.m²)	Representa a vazão de permeado por área da membrana	$Fp = \frac{Qp}{A}$	A: área efetiva da membrana (m²).	Equação 3.4
Fluxo de permeado normalizado (L/h.m²)	Fluxo normalizado em relação a temperatura	$Jp\ (20°C) * \mu\ (20°C) = Jp\ (T) * \mu(T)$	Jp (20°C): Fluxo normalizado a 20°C; μ (20 °C): Viscosidade da água a 20°C; Jp (T): Fluxo à temperatura ambiente; μ (T): Viscosidade à temperatura ambiente.	Equação 3.5
Fluxo específico (L/h.m².bar)	Fluxo normalizado em relação à PTM	$M = \frac{Fp}{PTM}$	M: Fluxo específico (L/h.m².bar)	Equação 3.6
Fator de correção para a temperatura	Utilizada 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 ≥ 25°C (FILMTEC™) $FCT = exp\left[-3020 * \left(\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T}\right)\right)\right]$; T ≤ 25°C (FILMTEC™)	T: temperatura da água (°C).	Equação 3.7

3.3 REMOÇÃO DE HORMÔNIOS POR NANOFILTRAÇÃO

Estudos acerca da remoção de hormônios por NF são relativamente numerosos. Foram selecionados alguns estudos para revisão inicial do presente trabalho, abrangendo o período de 2004 a 2021. Os artigos selecionados contemplam diferentes hormônios (estrona (E1); estradiol (E2); estriol (E3); etinilestradiol (EE2), entre outros), e investigam os principais mecanismos de rejeição e fatores intervenientes no processo. Os principais dados de tais estudos estão agrupados na Tabela 3.6, enquanto as observações e conclusões serão discutidas a seguir.

Um dos primeiros estudos sobre o tema foi conduzido por Nghiem *et al*. (2004). Os autores investigaram a remoção de quatro hormônios (E1, E2, testosterona e progesterona) pelas membranas NF-90 e NF-270 (FILMTEC^{TM}). Os experimentos foram conduzidos sob temperatura e pH constante (20°C e 6, respectivamente) usando água deionizada enriquecida com uma concentração de 100 ng/L de cada hormônio. Foram avaliadas as pressões de operação de 4, 6, 8, 10 e 12 bar. Durante o experimento, o permeado e o concentrado foram recirculados.

Para membrana NF-270, as remoções dos hormônios variaram de 85% a 95%, no tempo de 600 minutos. Para membrana NF-90, sob o mesmo tempo de operação, as remoções foram um pouco superiores. Segundo os autores, no pH 6, os hormônios não se encontram dissociados, ou seja, as interações iônicas entre hormônios e membranas estão ausentes, sendo, portanto, os efeitos adsortivos predominantes na rejeição. A partir da saturação da camada ativa, a remoção ocorre pelo mecanismo de exclusão de tamanho.

Bodzek e Dudziak (2005) investigaram, em escala de bancada, a remoção de hormônios naturais e sintetizados pelo processo de NF precedido do tratamento convencional e adsorção em carvão ativado. Uma mistura de seis estrogênios [E1, E2, E3, EE2, mestranol (MeEE2), e não esteroide sintético (DES)], cada um com uma concentração de 1 µg/l, foi adicionado à água deionizada de alimentação. Para coagulação foram utilizados o sulfato de ferro e o cloreto de polialumínio. Para o processo de adsorção, foi avaliado o carvão ativado em pó e granular. Para avaliação da NF utilizaram-se duas membranas adquiridas da Osmonics: membrana de poliamida (DS5KD SEPA CF) e de celulose (SF10 SEPA CF).

Os resultados encontrados apontaram que, para todos os hormônios, a coagulação apresentou menor eficiência, máximo de 40%, frente ao carvão ativado, ~99%, e a NF, 63% a 100%. Essa variação de remoção na membrana se deve as características físico-químicas das moléculas de estrogênios avaliadas. Quando combinado com a NF, a coagulação simplificou o transporte das

substâncias, elevando o nível de remoção de todos os estrogênios a valores maiores que 90%. Em relação às membranas, a de poliamida apresentou resultados mais promissores.

Jin *et al.* (2006) investigaram a influência da matéria orgânica dissolvida (MOD) na rejeição da E1 por NF. Como MOD foram escolhidos o dextrano, o ácido húmico (AH) e um ácido hidrofóbico (AHpo), quantificados em função do carbono orgânico total (COT). Para as membranas de NF, selecionaram-se os modelos DL e CK fornecidos pela Osmonics. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada sob pressão (41 bar) e temperatura (22°C) constante e pH neutro. A água de alimentação, recirculada durante 24 horas, foi enriquecida com a concentração de 3,5 mg/L de COT e 100 ng/L de E1.

Nas amostras com MOD, até 10 horas de operação, a rejeição foi maior que 90%, estabilizando-se na sequência. Isso sugere que o mecanismo de adsorção atingiu um equilíbrio. Foram observadas diferentes rejeições a depender da substância usada como MOD. Com dextrano, não se observou nenhuma influência significativa na rejeição, devido à sua alta hidrofilicidade, não interferindo na interação estrona-membrana (Combe *et al*, 1999). Com o AH, houve um aumento da rejeição de E1, resultado da hidrofobicidade dos AHs e, consequente, adsorção na superfície da membrana. Já com o AHop foi observado uma menor redução do fluxo de alimentação com tempo. Um fator determinante foi a ligação entre E1 e AHpo em solução, o que levou ao aparecimento de carga negativa e, portanto, um aumento da remoção pelos mecanismos de exclusão de tamanho e repulsão de carga.

Em conclusão, Jin *et al.* (2006) revelaram que os impactos na remoção da estrona correlacionam-se com as propriedades estruturais da MOD presentes na água. Tanto a aromaticidade quanto os grupos fenólicos influenciam o destino e o transporte da estrona. O grupo fenólico parece mais importante para a ligação entre MOD e estrona, alterando o mecanismo de rejeição.

Com foco na composição química do soluto, Hu *et al.* (2007) investigaram o papel do pH e da presença de MON na remoção de E1 por NF. Foram utilizadas duas membranas fornecidas pela Osmonics: DL e CK. A água de alimentação, recirculada durante 24 horas, foi enriquecida com AH (3,5 mg/L) e E1 (100 ng/L), onde foram avaliados os pHs 4, 7, e 10,4. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada sob pressão (41 bar) e temperatura (22°C) constante.

Com pH neutro, os resultados foram semelhantes aos reportados por Jin *et al.* (2006): rejeição superior a 90% e posterior estabilização após a saturação da camada ativa da membrana. A rejeição inicial pode ser atribuída à adsorção e impedimento estérico. Com o passar do tempo

o mecanismo de exclusão por tamanho passa a ser atuante. Não houve diferença marcante na rejeição inicial e final entre o pH 4 (93,9% e 15%) e o pH 7 (94,1% e 15,4%). Em contrapartida, no pH 10,4, a diferença (61,3% e 24,7%) foi notavelmente menor. Tal fenômeno pode ser atribuído ao fato de que, no pH 10,4, as moléculas de E1 são dissociadas e carregadas negativamente, diminuindo sua proximidade à superfície da membrana e, consequentemente, sua adsorção. Outro fenômeno é que a rejeição no pH 4 e 7 não deve ser atribuída à repulsão de carga, já que as moléculas de E1 não estão dissociadas (Schafer *et al.*, 2003).

Com relação a influência da MON, observou-se um aumento na rejeição de E1. A presença de AH pode estimular maior partição das moléculas de E1, levando à formação de uma camada de MON na superfície da membrana como já relatado por Jin *et al.* (2006). Dada a natureza hidrofóbica/aromática do AH, quando adsorvido, pode tornar a membrana mais hidrofóbica, melhorando sua afinidade para a E1. Os resultados indicaram que a maior parte da interação entre AH e E1 ocorreu na membrana e não em solução. Para os experimentos com variação do pH em uma água com a presença de MON, constatou-se que quanto menor o pH da solução, maior a adsorção de AH e, consequentemente, maior a rejeição da membrana pela E1. Tal fato está ligado à redução do tamanho ou bloqueio dos poros, reduzindo o fluxo de permeado.

Braeken e Van der Bruggen (2007) investigaram a remoção de E1 e E2 por membranas de NF. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada com as membranas: UTC-20 da Toray Ind. Inc e NF270 da Dow Filmtec. A concentração dos hormônios na alimentação foi de 1 ppm, a fim de evitar a influência da adsorção na remoção. O processo foi realizado com pressão de operação de 8 bar, temperatura de 25°C e fluxo de alimentação de 800 L/m².h.

Os resultados indicaram remoções de E2 de 75% e 85% e remoção de E1 de 83% e 65%, para UTC-20 e NF-270, respectivamente. Tais diferenças podem ser explicadas pela hidrofobicidade das moléculas e sua interação com a superfície da membrana. O principal mecanismo observado foi a exclusão por tamanho. De maneira geral, os autores concluíram que os resultados encontrados estavam abaixo dos relatados na literatura, mas indicam que o efeito da hidrofobicidade diminui à medida que o tamanho molecular aumenta em relação ao MMC.

Usando duas matrizes de alimentação (água deionizada e água do Lago Paranoá), Schleicher (2013) investigou, em escala de bancada, a remoção da E1, 17β-estradiol e EE2 adotando duas membranas: NF270 (MMC/155 Da) e DESAL-DK (MMC/150-300 Da). Foi analisada também a influência da variação do pH e a presença de MON da água do Lago Paranoá na rejeição de

tais compostos. Os experimentos foram conduzidos a temperatura (22°C), pressão (8,3 bar) e fluxo de recirculação (3,8 L/min) constantes.

Com a matriz de água deionizada e a membrana DESAL-DK, a rejeição se apresentou maior que 95% para os três estrogênios. Enquanto para NF270, a rejeição foi de 85 a 90% para E1 e 17β-estradiol e pouco mais de 90% para EE2. Com a matriz de água do Lago Paranoá, a rejeição foi superior a 90% para os três estrogênios, sugerindo que presença da MON não proporcionou aumento significativo na rejeição do EE2. A MON reduziu a adsorção na membrana e contribuiu para maior rejeição a partir do mecanismo de exclusão por tamanho, enquanto proporcionou uma redução do fluxo de permeado. Com relação ao pH, a rejeição foi semelhante para as duas membranas no valor de 6,5. No pH de 10,5 a rejeição foi superior na membrana DESAL-DK.

De forma geral, a membrana NF-270 apresentou maior produção de permeado independente do pH aplicado. Tais resultados corroboram com Jin *et al.*, 2006, os quais indicam que a adsorção é o mecanismo predominante em menores valores de pH e a repulsão eletrostática em maiores valores de pH.

Voltando-se mais para a substância alvo deste presente trabalho, Yoon *et al.* (2004) avaliaram, em escala de bancada, a rejeição do 17β-estradiol pela membrana NF *thin-film* composta de poliamida aromática (ESNA, Hydranautics). Foi avaliada a influência dos parâmetros operacionais, assim como da presença de MON na água de alimentação. Os experimentos foram conduzidos em duplicata, à temperatura de 20°C com área de membrana variando de 0,4 a 4,0 cm² e a solução de alimentação enriquecida com 0,1 μM de 17β-estradiol e 4 mg/L de MON. O valor do pH (7,5) e a pressão de operação (6,8 bar) foram mantidos constante, assim como o tempo de operação de 72 horas, com solução de alimentação sendo recirculada.

A adsorção do 17β-estradiol variou de 10 a 0,95%, aumentando conforme a área superficial da membrana. Na presença de MON, devido à competição pelos sítios de adsorção e poros da membrana, a adsorção do 17β-estradiol diminuiu. Yoon *et al.* (2004) observaram que a remoção do 17β-estradiol, em membranas de NF hidrofóbicas, no estágio inicial é governada pela adsorção. Ao atingir o estado de equilíbrio, o mecanismo de exclusão por tamanho se torna significativo. Tal fenômeno corrobora com o encontrado por Nghiem et al. (2004) e reforça a semelhança das características físico-químicas da E1; EE2 e 17β-estradiol.

McCallum *et al.* (2008) avaliaram os processos de adsorção e dessorção do 17β-estradiol em membranas de NF. Concomitantemente, investigou-se o efeito dos parâmetros operacionais da

membrana, pH e MON. Foram avaliadas duas membranas: NF270 (FILMTEC^{TM}) e NE-70 (Saehan Industries Inc). Os experimentos foram conduzidos em circuito fechado durante 24 horas. Com uma área total de 140 cm², o sistema foi operado com vazão de alimentação de 3,75 L/min, à temperatura e pH constantes, 25°C e 7, respectivamente. Para o experimento de adsorção, a água de alimentação foi enriquecida com 100 µg/L de 17β-estradiol. Para o experimento de dessorção, a solução de alimentação foi substituída por água Milli-Q.

Na membrana NF-270, com pressão de aproximadamente 4,8 bar, a rejeição inicial observada foi próxima de 100%. Após 4 horas a concentração do hormônio aumentou gradativamente no permeado (rejeição de 85%), indicando o estado de equilíbrio de adsorção na membrana. Na fase de dessorção, a concentração do permeado se apresentou temporariamente maior que a da água de alimentação, o que possibilitou indicar a quantidade adsorvida na primeira fase (aproximadamente 0,12 g/cm² de membrana).

Analisando o efeito da variação do fluxo de permeado (70, 145 e 219 L/m².h) e da pressão de operação (4,8, 9,6 e 15,2 bar) McCallum *et al.* (2008) observaram que a cinética dos processos de adsorção e dessorção são governados pela quantidade de adsorvato (17β-estradiol) exposto ao adsorvente (membrana). Logo, tais processos são independentes do fluxo de permeado, desde que o mesmo volume de solução seja permeado pela membrana, indicando que a adsorção do 17β-estradiol é principalmente de caráter difusivo não convectivo.

Na NF-270 incrustada de MON os autores observaram um aumento de 9% de rejeição (83% para 92%), o que resultou em uma redução de aproximadamente 25% no fluxo de permeado. Tais resultados são condizentes com os encontrados por Hu *et al.* (2007) e indicam que a rejeição do 17β-estradiol por adsorção diminuiu, à medida que a rejeição por exclusão do tamanho ou bloqueamento dos poros aumentou.

Ao elevar o pH para 11, na membrana NF-270, McCallum *et al.* (2008) observaram que a rejeição do 17β-estradiol aumentou de 81 para 95%. Em contrapartida, a quantidade adsorvida diminuiu para 0,03 g/cm². Em valores de pH acima do seu pKa (10,4) o 17β-estradiol se torna predominantemente negativo, logo essa rejeição pode ser explicada pela repulsão eletroestática entre a superfície da membrana e a superfície da molécula.

Wei *et al.*, (2020) investigaram, em escala de bancada, a remoção de oito compostos farmacêuticos e quatro estrogênios, incluindo o 17β-estradiol, pela membrana NF de poliamida de fibra oca (PEI-NF/MMC-500 Da), preparada e carregada positivamente em laboratório. Para os primeiros experimentos, a água deionizada de alimentação foi enriquecida com 1000 µg/L

de cada composto e avaliou-se a rejeição sob pressão (4 bar), temperatura (25°C) e pH (7) constantes. Em seguida, investigou-se, a partir da variação da pressão de operação (2 a 6 bar) e temperatura (25 a 45°C), os efeitos sobre o fluxo de permeado e rejeição dos compostos.

Para os primeiros experimentos, a rejeição ao 17β-estradiol foi de apenas 88,7%, resultado da interação eletroestática de sua carga negativa frente a superfície da membrana carregada positivamente. Com relação a pressão de operação, à medida que a pressão aumenta o fluxo de água através da membrana aumenta, e, como resultado, as taxas de rejeição. Esse aumento leva a uma diferença de concentração do soluto em ambos os lados da membrana, causando um aumento da pressão osmótica e, consequentemente, uma diminuição da pressão efetiva. Tal fato causou um aumento na diluição do soluto e uma diminuição na rejeição do soluto.

Quando avaliado o efeito da variação da temperatura, os autores observaram que a rejeição diminuiu à medida que a temperatura e fluxo de permeado aumentaram. Esse aumento da permeabilidade da membrana pode ser atribuído à redução da viscosidade da água. Concluiu-se que o impedimento estérico foi o mecanismo dominante de rejeição quando o tamanho do poro da membrana aumentou. Para o 17β-estradiol, a rejeição caiu de 89% para 85% na temperatura de 25°C e 45°C, respectivamente.

Com objetivo de determinar, em escala laboratorial, quais parâmetros operacionais e condições hidrodinâmicas são relevantes para avaliar a curva de ruptura de membranas de NF, Imbrogno (2021) conduziu experimentos com as membranas NF-90 e NF-270 (FILMTEC^{TM}). Foram avaliados três sistemas - micro CF, macro CF e sistema SC, com pressão de operação de 5 a 19, 5 a 20, e 4 a 9,6 bar, respectivamente. Todos os experimentos foram conduzidos sob temperatura constante de 21°C, com a água deionizada de alimentação enriquecida com 100 ng/L de 17β-estradiol.

Imbrogno (2021) observou menor rejeição do 17β-estradiol para NF-270 (40-70%) quando comparado a NF-90 (80-95%) em todos os três sistemas. Tal fenômeno corrobora com estudos anteriores, nos quais, para membranas com maior MMC, o principal mecanismo de rejeição é o efeito estérico. A rejeição do 17β-estradiol não depende apenas dos mecanismos de exclusão de tamanho. O autor constatou que, para NF-270, o transporte convectivo contribuiu para o transporte do hormônio para o lado do permeado, ao passo que, para NF-90, a contribuição da difusão foi mais significativa.

Com a variação da pressão de operação, houve um aumento do fluxo de alimentação, e consequentemente, uma queda na taxa de rejeição do 17β-estradiol, fenômeno semelhante ao

observado por Wei *et al.*, (2020). Imbrogno (2021) concluiu que, para NF-270, a forma da curva de ruptura foi dependente tanto dos parâmetros operacionais quanto dos fenômenos de transporte convectivo e polarização de concentração. No caso da NF-90, a forma da curva de ruptura foi independente dos parâmetros operacionais, sofrendo influência do processo de transferência de massa intra-porosa por difusão.

Diante dos resultados e conclusões dos principais estudos acerca da remoção de hormônios por NF, constata-se a importância da realização de estudos mais aprofundados, principalmente com relação a interferência de outros parâmetros operacionais, como pressão de operação, temperatura e fluxo de alimentação. É notório a quantidade de estudos que visam investigar a influência da variação do pH e presença de matéria orgânica natural na rejeição de fármacos e estrogênios naturais ou sintéticos, assim como os mecanismos de rejeição e obstrução atuantes.

Para membranas de NF, constatou-se que, para estrogênios naturais ou sintéticos, o mecanismo de rejeição inicial é o adsortivo, e que, após a saturação da camada ativa da membrana, o mecanismo de exclusão por tamanho se torna predominante. Para valores e pH acima do pKa dos compostos alvo, na membrana NF270, a rejeição se eleva visto a dissociação e carregamento negativo das moléculas, sendo o efeito eletroquímico (diferença de cargas elétricas) predominante.

Com relação a presença de MON na água de alimentação, observou-se um aumento da rejeição dos compostos alvo, predominando o mecanismo de exclusão por tamanho devido a competição por sítios adsortivos na superfície da membrana. Em contrapartida, houve uma redução na produção de permeado, o que, para operações em longo prazo, pode significar uma necessidade de limpezas químicas mais frequentes.

Tabela 3.6: Resumo dos estudos sobre da remoção de hormônios por nanofiltração.

Referência	Escala	Membrana	Composto alvo	Matriz	Parâmetros operacionais	Resultados
Nghiem *et al.* (2004)	Bancada	NF90/270 (FILMTEC)	E1, E2, testosterona e progesterona	Água deionizada	100 ng/L de cada hormônio; Temperatura de 20°C; pH 6,0 Pressão: 4, 6, 8, 10, 12 bar Fluxo de alimentação: 54 L/m²/h	NF270 e NF90 ~ 85 a 95%. Mecanismo inicial - adsortivo. Mecanismo final - exclusão de tamanho
Yoon et al (2004)	Bancada	NF (ESNA)	17β-estradiol	Água deionizada	4 mg/L de MON; 0,1 µM de 17β-estradiol; Temperatura de 20°C; pH 7,5; Duração de 72 horas; Pressão de operação de 6,8 bar.	Adsorção ~ 0,95% a 10%. Presença de MON - adsorção diminuiu. Mecanismo inicial - adsortivo. Mecanismo final - exclusão de tamanho
Bodzek e Dudziak (2005)	Bancada	NF(DS5KD) NF (SF10)	E1, E2, E3, EE2, MeEE2, DES	Água deionizada	1 µg/l de cada hormônio. Coagulação - sulfato de ferro e o cloreto de polialumínio. Adsorção - carvão em pó e o granular.	Coagulação (<40%); Carvão ativado ~99%; NF ~ 63% a 100%. DS5KD obteve melhor desempenho.
Jin et al (2006)	Bancada	NF-DL NF-CK (Osmonics)	E1	Água deionizada	3,5 mg/L de COT e 100 ng/L de E1. Duração de 24 horas; Temperatura de 22°C; pH neutro; pressão de operação: 41 bar.	Rejeição > 90%; Mecanismo inicial – adsortivo; AH elevou a rejeição – hidrofobicidade; AHop – exclusão por tamanho e repulsão de carga.
Hu et al. (2007)	Bancada	NF-DL NF-CK (Osmonics)	E1	Água deionizada	3,5 mg/L de AH; 100 ng/L de E1; pH - 4, 7 e 10,4; Temperatura 22°C Pressão de operação: 41 bar.	pH 7 - rejeição superior a 90%, ligado a adsorção e impedimento estérico. Diferença de rejeição no pH 10,4, ligado a dissociação das moléculas de E1.
Braeken e Van der Bruggen (2007)	Bancada	UTC-20 (Toray Ind.) NF270 (FILMTEC)	E1, E2	Água deionizada	1 ppm de cada hormônio Pressão de operação - 8 bar Fluxo de alimentação - 800 L/m².h Temperatura: 25°C, pH neutro	E2 de 75% (UTC-20) e 85% (NF270) E1 de 83% (UTC-20) e 65% (NF270) Principal mecanismos é a exclusão de tamanho visto o MMC da membrana.

Tabela 3.6 (continuação): Resumo dos estudos sobre da remoção de hormônios por nanofiltração.

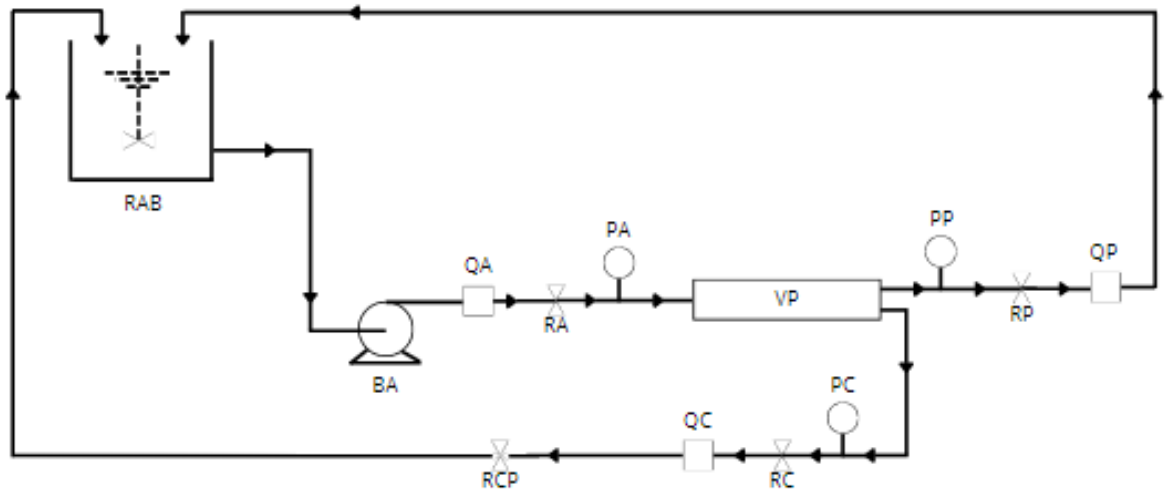
Referência	Escala	Membrana	Composto alvo	Matriz	Parâmetros Operacionais	Resultados
McCallum et al (2008)	Bancada	NF270 (FILMTEC) NE-70 (Saehan Industries)	17β-estradiol	Água deionizada	100 µg/L de 17β-estradiol; Temperatura de 25°C; pH 7 Pressão de 4,8, 9,6 e 15,2 bar; Fluxo de 70, 145 e 219 L/m².h; Duração de ~8 horas	NF270 ~100%. Adsorção difusiva não conectivo. MON aumentou a rejeição (9%), mas reduziu a produção de permeado (25%). pH 11 - repulsão eletrostática.
Schleicher (2013)	Bancada	NF270 (FILMTEC) DESAL-DK	E1, EE2 e 17β-estradiol	Água deionizada (A1) e Água do Lago Paranoá (A2)	200 ng/L de cada hormônio; Temperatura de 22°C; Pressão de 8,3 bar; pH - 6,5 e 10,5.	A1 (DESAL: ~95%) (NF270: ~85 a 90%). A2 (~90% para ambas as membranas). pH 10,5 - rejeição foi superior. NF270 - maior produção de permeado.
Wei *et al.*, (2020)	Bancada	PEI-NF	8 compostos farmacêuticos e 4 estrogênios (17β-estradiol)	Água deionizada	1° experimento: 1000 µg/L de cada; Pressão: 4 bar; pH 7; Temperatura: 25°C. 2° experimentos: 1000 µg/L de cada; Pressão (2 a 6 bar); temperatura (25 a 45°C)	1° experimento – rejeição de 88,7% (interação eletroestática) 2° experimento – aumento da pressão e temperatura levou a uma redução da rejeição (aumento da permeabilidade, aumento da diluição do soluto e redução da viscosidade da água);
Imbrogno (2021)	Bancada	NF90/270 (FILMTEC)	17β-estradiol	Água deionizada	3 sistemas – micro CF (5 a 19 bar), macro CF (5 a 20 bar), sistema SC (4 a 9,6 bar). Temperatura: 21°C, 100 ng/L de 17β-estradiol	NF270 – (40 a 70%); NF90 – (80 a 95%). Curva de ruptura da NF270 depende dos parâmetros operacionais, transporte convectivo e polarização de concentração. Curva de ruptura da NF90 depende da transferência de massa por difusão.

4. METODOLOGIA

O foco do presente trabalho foi a avaliação da rejeição do hormônio 17β-estradiol pela membrana NF270, em escala piloto. Para a realização dos experimentos na instalação piloto de nanofiltração (IP-NF), a matriz utilizada foi o permeado do processo de ultrafiltração da Estação de Tratamento de Água do Lago Norte.

4.1 INSTALAÇÃO PILOTO DE NANOFILTRAÇÃO

A IP-NF, montada no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental na Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, foi originalmente cedida pela empresa Dow Chemical Company®, agora incorporada pela Dupont. Seu diagrama de operação e imagem real da instalação podem ser observados na Figura 4.1 e 4.2, respectivamente. Os equipamentos, tubulações e instrumentos que permitem a operação e o controle do sistema são apresentados na Tabela 4.1.



LEGENDA:
RAB: Reservatório de água bruta
BA: Bomba de alimentação
QA: Sensor de vazão de alimentação
RA: Registro de amostragem de alimentação
PA: Transdutor de pressão de alimentação
VP: Vaso de pressão
QP: Sensor de vazão de permeado
RP: Registro de amostragem de permeado
PP: Transdutor de pressão de permeado
RCP: Registro esfera de contra pressão
QC: Sensor de vazão de concentrado
RC: Registro de amostragem de concentrado
PC: Transdutor de pressão de concentrado

Figura 4.1: Diagrama da instalação piloto de nanofiltração.



Figura 4.2: IP-NF em operação durante um dos experimentos: (a): visão frontal, (b) visão lateral com enfoque para corrente e bomba de alimentação; (c): vista lateral com enfoque para as correntes de permeado, concentrado e reservatório de alimentação

Tabela 4.1: Detalhamento das partes componentes da IP-NF

Equipamento	**Material**	**Objetivo**	**Características**
Vaso de Pressão (VP)	Aço Inox	Abrigar o módulo de membranas	Pressão de 20,7 bar; Diâmetro de 2,5 in; Comprimento de 40 pol
Módulos de membranas	NF270 - poliamida semi-aromática;	Rejeitar solutos e impurezas presentes na água de alimentação	Área efetiva de 2,6 m². CS de polissulfona porosa
Reservatório de água bruta (RAB)	Aço inox	Armazenar e homogeneizar a matriz de alimentação	Volume de 1m³ Agitador mecânico (0,5CV e 170RPM)
Bomba de alimentação (BA)	Ferro Fundido	Fornecer pressão de alimentação	Centrífuga (1/2 cv)
Sensores de Vazão (QA, QP, QC)	Plástico	Medir vazão de alimentação, permeado e concentrado	Fluxo máximo 30 LPM
Registros de amostragem (RA, RP, RC)	Latão	Realizar a coleta de água bruta, concentrado e permeado	Tipo agulha 1/8¨
Registro esfera (RCP)	Latão	Regular a pressão de alimentação	Acionamento manual
Transdutores de pressão (PA, PP, PC)	Aço Inox	Monitorar pressão de alimentação, permeado e concentrado	Faixas de pressão (0 a 244 mCA)
Reservatório auxiliar	Acrílico	Usados para limpeza química	Volume de 34 L
Conexões	Polietileno	Unir os equipamentos	Pneumáticas T e retas, 1/8¨e 1/4
Tubulações	¨Poliuretano	Conduzir a água através do sistema	16 x 1,5 mm e 10 x 1,5 mm

4.2 CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA

A membrana de nanofiltração a ser analisada é a NF270-2540 (FILMTEC^{TM}). De geometria plana, com área efetiva de 2,6 m², a membrana está disposta em espiral e possui fluxo tangencial, o que minimiza o efeito da polarização de concentração e a incrustação. Segundo FILMTEC^{TM} (2015), a membrana do modelo TFC é constituída por uma camada de poliamida na superfície superior sobre um suporte de polissulfona microporosa, estando tudo apoiado em um tecido de poliéster. Tal camada de poliamida é semi-aromática à base de piperazina (Yüksel *et al.*,2013). A NF270 caracteriza-se por ser uma membrana "aberta" com baixa rejeição de sais. A Tabela 4.2 apresenta as principais características da NF-270.

Tabela 4.2: Principais características da membrana NF270

Características	**NF270**
Tipo	Semi-aromática [c] [d]
Massa molecular de corte	200-300 [c]
Ângulo de contato	23,4° [d]
Permeabilidade em água pura (L/(h.m².bar)	13,5 [a]
Pressão máxima de operação (bar)	41 [b]
Temperatura máxima (°C)	45 [c]
Faixa de pH	3-10 [c]
Rugosidade	8,55 [d]
Diâmetro médio dos poros (nm)	0,84 [a] [e]
Potencial Zeta	8,0 (pH 4) [e] -19,4 (pH 6) [e] -24,7 (pH 8) [a] [e]
Nghiem *et al*. (2010) [a]; FILMTEC^{TM} (2015b)[b]; Yüksel *et al.* (2013)[c]; Nghiem *et al.* (2008)[d]; Nighem e Hawkes (2007)[e]; FILMTEC^{TM} (2015a)[f]	

4.3 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO

O contaminante analisado foi o 17β-estradiol. Sua escolha foi baseada no fato de ser um hormônio natural, excretado por meio da urina, com capacidade de perturbação endócrina comprovada em diferentes organismos, possibilidade de bioacumulação nos ambientes

aquáticos e por ser carreado até os mananciais por meio das descargas de efluentes domésticos, mesmo após tratamento, a depender da tecnologia utilizada.

Com objetivo de facilitar a detecção pelo método analítico utilizado, o valor de concentração adotado para o contaminante foi de 50 µg/L. A pureza do contaminante utilizado foi de 98%, obtido pela Sigma-Aldrich ®, mantido sob refrigeração no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da UnB. Para obtenção dessa concentração foi preparada uma solução estoque na concentração de 20 mg/L, adicionada a matriz de forma prévia à realização dos experimentos. A água de estudo foi preparada usando como matriz 400L de permeado de UF da ETA Lago Norte.

A ETA Lago Norte (Figura 4.3), de responsabilidade da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), foi inaugurada em 2017, em caráter emergencial, devido à crise hídrica do Distrito Federal. Com vazão de projeto de 700 L/s, a ETA capta água do Lago Paranoá e opera sob a tecnologia do processo de separação de membranas de ultrafiltração. Na Figura 4.4 é apresentado o fluxograma de operação da ETA Lago Norte. As membranas de ultrafiltração, do tipo fibra-oca, operam em módulos. Cada módulo possui área útil de 77 m², totalizando uma área de filtração de 48.510 m².

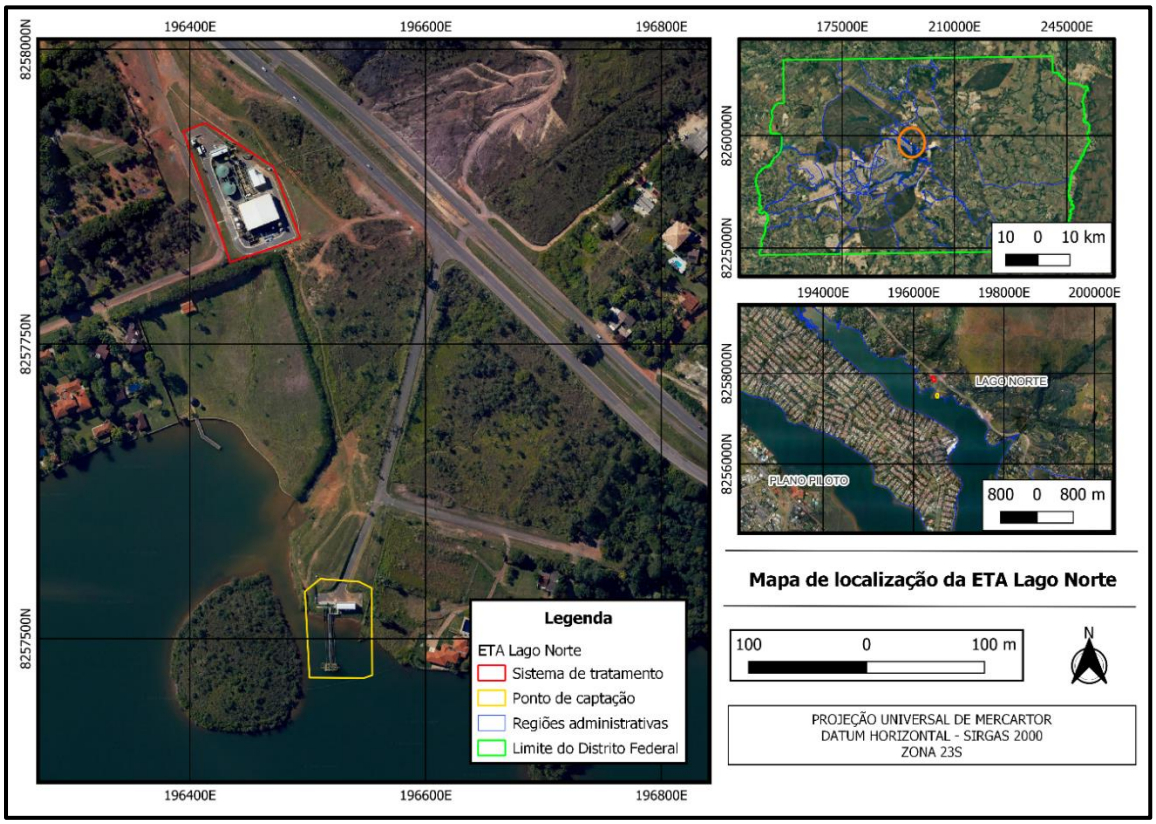


Figura 4.3: Localização da ETA Lago Norte

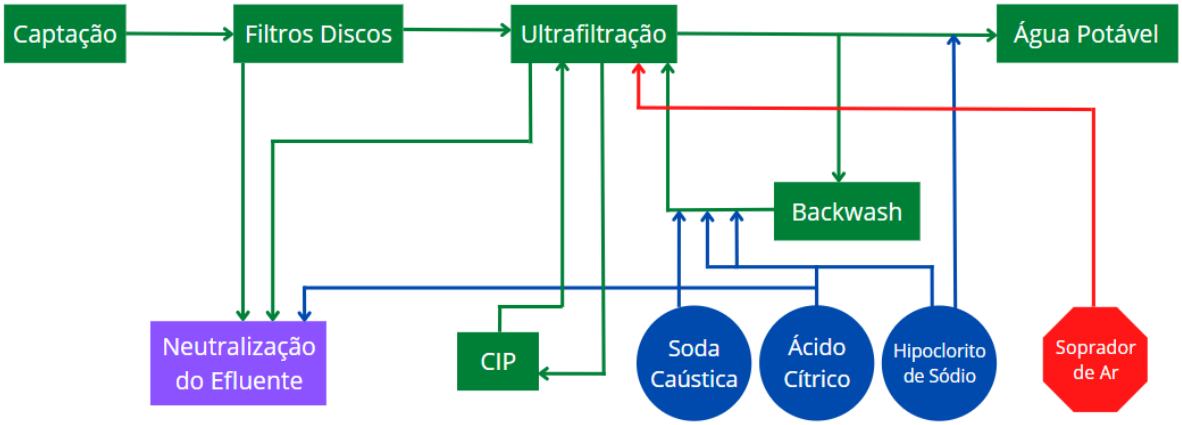


Figura 4.4: Fluxograma de operação da ETA Lago Norte.

Para coleta da água de estudo foram realizadas cinco incursões à ETA Lago Norte. Foram coletados 400L de permeado de UF a cada visita, obtidos diretamente do tanque de armazenamento de permeado destinado à lavagem (*backwash*) das membranas. Tal ponto foi selecionado por se encontrar antes da adição do hipoclorito de sódio, componente químico essencial para distribuição da água tratada, mas que pode prejudicar o funcionamento, desempenho e operação da membrana. O local e procedimento da coleta são apresentados na Figura 4.5.



Figura 4.5: procedimento de coletade e permeado de UF: (a) tanque de *backwash*; (b) bombonas com permeado de UF; (c) ponto de saída e coleta do tanque de *backwash*.

Um dia antes à realização do experimento, adicionava-se no reservatório de armazenamento de IP-NF a matriz de permeado de UF e a solução estoque com o contaminante, deixando a água de estudo em agitação desde sua preparação até a finalização do experimento.

A adoção do permeado de UF proporciona uma avaliação representativa da realidade. Nesta água de estudo, há a presença de componentes e eletrólitos cujas características não são previamente conhecidas e que podem vir a influenciar a rejeição do 17β-estradiol e os mecanismos de obstrução da membrana

4.4 MEDIDORES DE VAZÃO E PRESSÃO POR SISTEMA ARDUINO

Com objetivo de aprimorar e automatizar a IP-NF, para monitoramento da vazão e pressão de operação, utilizou-se do sistema Arduino UNO (Figura 4.6) devido ao seu baixo custo de prototipagem, softwares de simulação gratuitos, facilidade de programação, extensa comunidade de desenvolvedores e não exigência de experiência ou conhecimentos prévios de eletrônica/programação. O arduino consiste em uma plataforma de desenvolvimento de projetos eletrônicos, constituída de hardware e software, no qual todos os seus arquivos estão disponíveis gratuitamente.

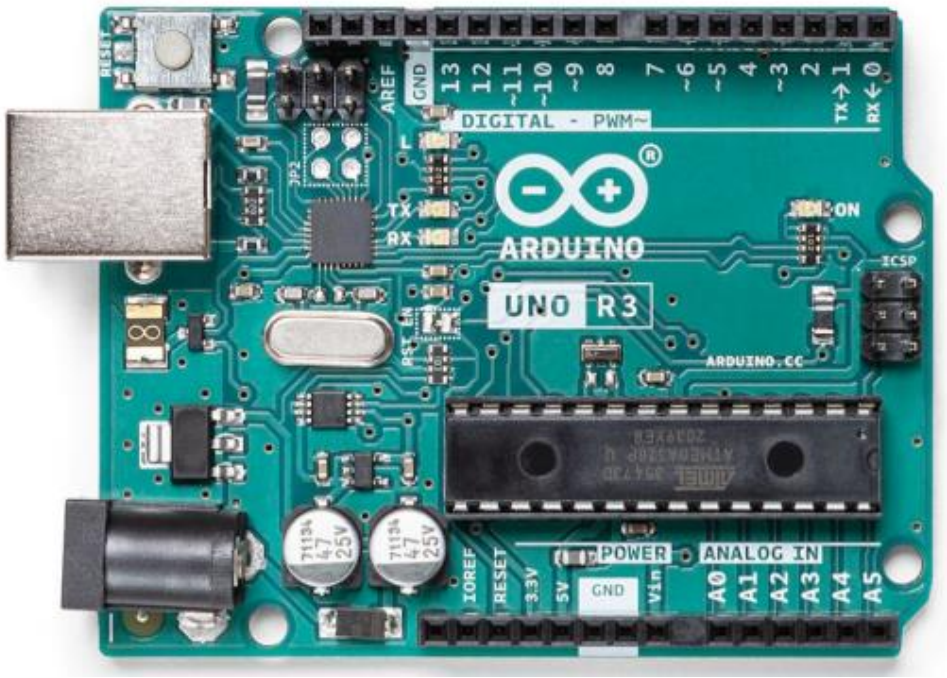


Figura 4.6: Representação real Arduino UNO - Vista em planta (Site Oficial Arduino, 2022)

Com relação ao software utilizado, a própria empresa fornece em seu site oficial o download gratuito do Arduino Integrated Development Environment (IDE). Tal software é open-source

e sua linguagem de programação é baseada em C/C++. O processador permite que o arduino funcione de forma autônoma, ou seja, uma vez transferido o código para ele, não há mais a necessidade de uma conexão com o computador.

O Arduino apresenta saídas de tensão (3,3 V e 5 V) para alimentar dispositivos e outros circuitos externos, assim como duas entradas GND. A alimentação do arduino pode ocorrer de três maneiras: (i) porta USB tipo B do Arduino; (ii) entrada de fonte externa; e (iii) fonte que se liga à entrada Vin do arduino. O arduino apresenta um regulador de tensão, no qual, segundo as especificações técnicas, deve operar com tensões de alimentação de 7V a 12V, assim como seis entradas analógicas (A0 até A5), utilizadas para a entrada de dados e comunicação com sensores externos. Além disso, o arduino também apresenta quatorze portas digitais, utilizadas para entrada (input) ou para saída (output), sendo duas com comunicação serial (TX e RX) e seis delas PWM. Por fim, o arduino apresenta dois microcontroladores, responsáveis pelo controle de portas de entradas e saídas da placa e pela conversão da comunicação USB para serial.

4.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos para avaliação do desempenho operacional do processo de nanofiltração foram realizados no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB).

4.5.1 Modelo e calibração dos sensores de vazão

Como medidor de vazão, foi escolhido um sensor que opera por efeito Hall, e se utiliza de uma ligação com arduino para registro das medições. O efeito Hall consiste em um fenômeno físico no qual ocorre a produção de uma diferença de potencial através de um condutor elétrico quando um campo magnético é aplicado na direção perpendicular ao do fluxo de corrente.

O equipamento é constituído por um corpo de plástico, um rotor de água e um sensor de efeito Hall. No momento em que a água flui através do rotor, sua hélice gira, fazendo rotacionar seu eixo e um imã acoplado. Toda vez que esse imã passa pelo sensor de efeito Hall, é gerado um pulso, que é transmitido ao arduino. Com uma programação prévia e os códigos enviados ao Arduino (Apêndice I), o sistema foi responsável pela leitura dos pulsos e conversão desses dados em vazão.

Para o presente trabalho, foi escolhido o sensor de vazão do modelo YF-S201 (Figura 4.7), que apresenta diâmetro da conexão de 1/2’’, tensão de operação de 5V a 24V (compatível com Arduino UNO), fluxo de água entre 1 e 30 L/min, pressão máxima de 2 Mpa (204 mca) e temperatura de operação de -24 a 80°C. Para realizar a ligação do sensor de vazão com o arduino foi preciso conectar o fio preto na entrada GND, o fio amarelo na porta digital D2 e o fio vermelho na porta de saída de 5V, conforme apresentado na Figura 4.8. Após a leitura de vazão, as informações foram registradas em um dispositivo *data logger* (com cartão SD) para posterior estudo e avaliação.



Figura 4.7: Sensor de Vazão modelo YF-S201 (Laboratório de Garagem, 2014)

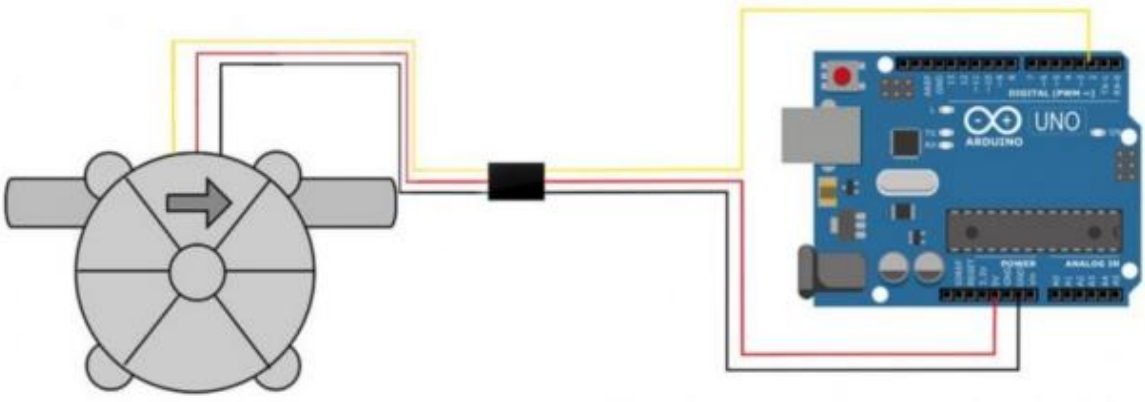


Figura 4.8: Ligação do sensor de fluxo de água ao arduino (adaptado –TodoMicro, 2022)

Para calibração dos sensores de vazão foi desenvolvido, em escala de bancada, o sistema apresentado na Figura 4.9. Seu objetivo foi comparar os dados registrados por um medidor de vazão digital e os dados registrados pelo sensor YF-S201 ligado ao Arduino, em vazões pré-determinadas: 35, 30, 25, 20, 15, 10, 8,0, 6,0, 4,0 e 2,0 L/min. Para as vazões de 10 a 2,0 L/min a determinação da vazão de referência ocorreu de forma manual com auxílio de uma proveta de 1000 mL. Os testes de calibração foram realizados para cada um dos três sensores de vazão (alimentação, concentrado e permeado).

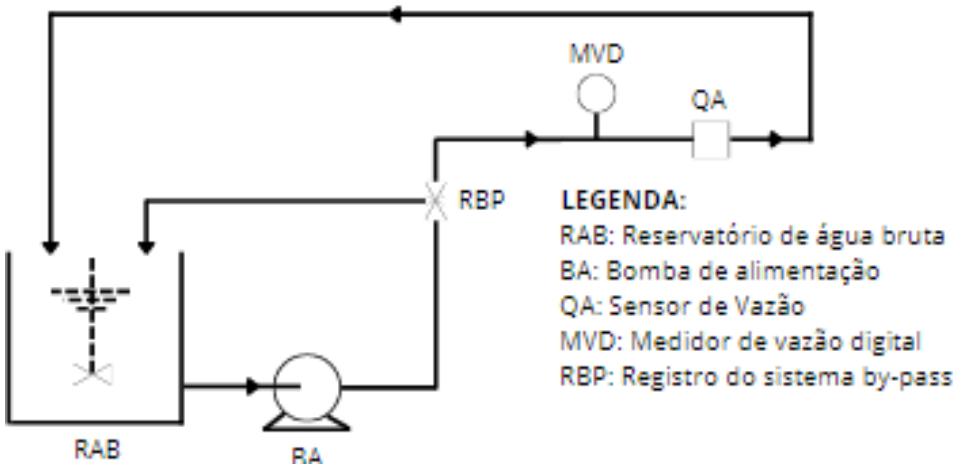


Figura 4.9: Sistema de calibração dos sensores de vazão

4.5.2 Modelo e calibração dos transdutores de pressão

Como transdutor de pressão, foi escolhido um sensor que opera por efeito piezoelétrico, e se utiliza de uma ligação com arduino para registro das medições. Dessa maneira, por meio de programação prévia e os códigos enviados ao Arduino (Apêndice I) as informações foram registradas e transmitidas para um dispositivo *data logger* (cartão SD) para posterior estudo e avaliação.

Para o presente trabalho, foi escolhido o transdutor de pressão do modelo G1/4 1.2 Mpa (Figura 4.10), que apresenta diâmetro da conexão de 1/4'', tensão de operação de 0,5V a 4,5V (compatível com Arduino UNO), pressão máxima de 2.4 Mpa e temperatura de operação de 20 a 105°C. Para realizar a ligação do transdutor de pressão com o arduino foi preciso conectar o fio preto na entrada GND, o fio amarelo na porta analógica A0 e o fio vermelho na porta de saída de 5V, conforme apresentado na Figura 4.11.



Figura 4.10 – Transdutor de pressão modelo G1/4 1.2 Mpa (Seeed Studios, 2017)

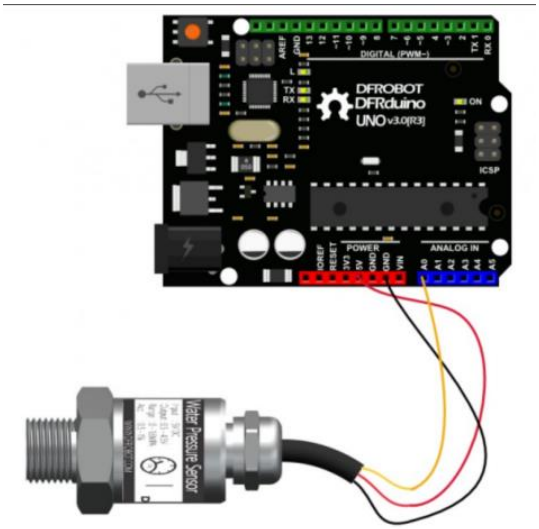


Figura 4.11 - Transdutor de pressão ligado ao arduino (Site Botnroll)

Para calibração dos transdutores de pressão foi desenvolvido, em banca diferente da utilizada para os sensores de vazão, o sistema apresentado na Figura 4.12. Seu objetivo foi comparar os dados registrados por um manômetro digital com os dados de tensão de saída registrados pelo transdutor G1/4 1.2 Mpa ligado ao Arduino, em pressões pré-determinadas: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70 mca. Os testes de calibração foram realizados em para cada um dos três transdutores (alimentação, concentrado e permeado).

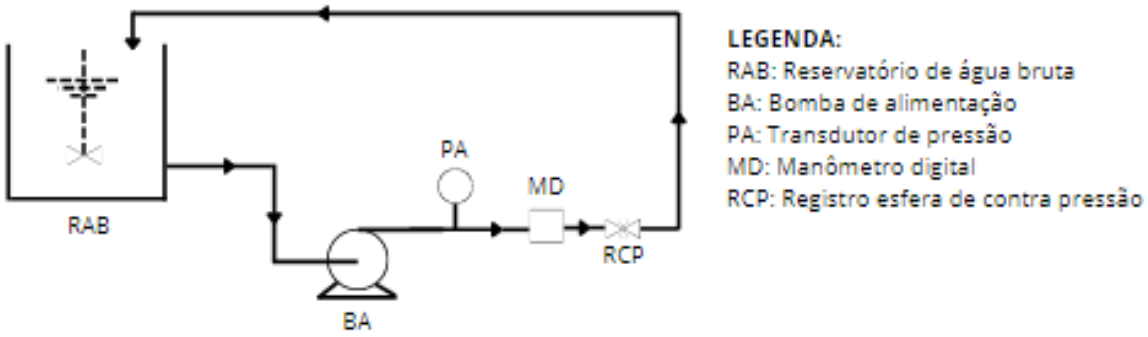


Figura 4.12: Sistema de calibração dos transdutores de pressão (Fonte: autoria própria)

4.5.3 Ensaios para avaliação do comportamento do fluxo

O Grupo I de experimentos investigou o comportamento da PTM e fluxo de permeado. Foi avaliada a influência da variação do pH (6,5 e 10,5) sob pressão de operação constante (8 bar). Tais condições experimentais foram avaliadas por Schleicher (2013) em escala de bancada. Para esses experimentos, a matriz, água ultrafiltrada, não foi enriquecida com 17β-estradiol. As condições experimentais avaliadas nesse grupo I são apresentadas na Figura 4.13.

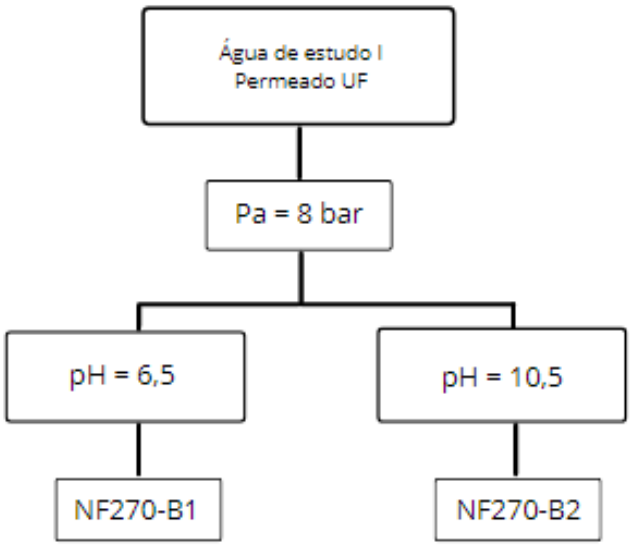


Figura 4.13: Fluxograma dos experimentos do Grupo I e condições experimentais avaliadas

4.5.4 Ensaios para avaliação da rejeição do 17β -estradiol

O Grupo II de experimentos investigou a rejeição do 17β -estradiol na matriz de permeado de UF enriquecida com 50 µg/L do hormônio. Sob pressão de operação constante (8 bar), também foi avaliado a influência da variação do pH (6,5 e 10,5). Uma vez que para o pH 10,5 as moléculas de 17β-estradiol são dissociadas e carregadas negativamente, esperava-se uma alteração na rejeição do composto assim como do *fouling* ao longo da operação. O experimento conduzido em valor de pH 6,5 foi realizado em duplicata. As condições experimentais avaliadas nesse grupo II são apresentadas na Figura 4.14.

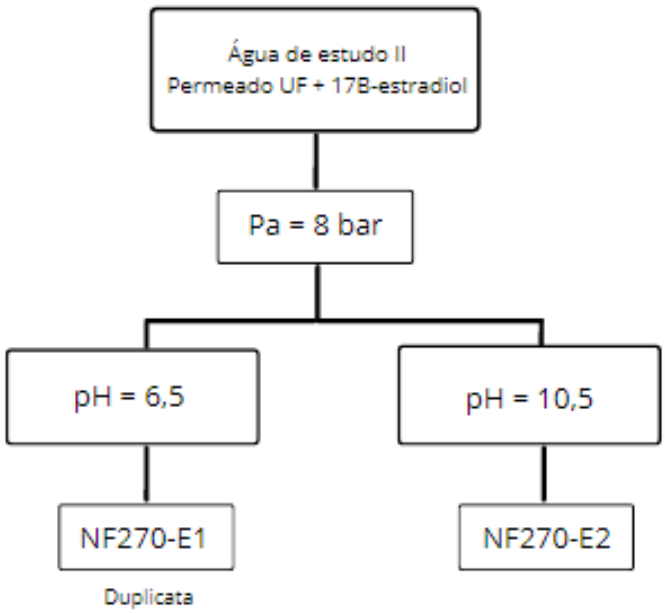


Figura 4.14: Fluxograma dos experimentos do Grupo I e condições experimentais avaliadas

4.6 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE

A permeabilidade hidráulica é definida como a quantidade de permeado transportado através da membrana por unidade de área por unidade de tempo e unidade de pressão e pode ser determinada pela passagem de água ultrapura através da membrana sob diferentes pressões (Rodrigues, 2018). Nesse sentido, antes de cada experimento de nanofiltração, foi conduzido um ensaio de permeabilidade com água ultrapura obtida pelo sistema de purificação de água Milli-Q (C79625 da Merck Millipore – Darmstadt, Hesse, Germany), a fim de avaliar a presença de incrustações, depósitos irreversíveis e deteriorações na membrana.

Se utilizando do reservatório auxiliar da IP-NF, a água ultrapura foi pressurizada e recirculada através do sistema. Com a pressão inicial estabilizada em 2 bar, monitoraram-se os seguintes parâmetros: (i) Vazão de alimentação e permeado; (ii) Pressão de saída do permeado; (iii) Pressão de saída do concentrado e (iv) Temperatura da água de alimentação. Na sequência a pressão era estabilizada em 3, 4, 5, 6, 7 e 8 bar. Metodologias semelhantes foram utilizadas por Simões (2016), Rodrigues (2018), Gerin (2020) e Barros (2022). A Figura 4.15 apresenta a IP-NF em operação durante um dos ensaios de permeabilidade.

A partir dos parâmetros monitorados, determinou-se a permeabilidade hidráulica por meio do coeficiente angular resultante da equação da reta obtida entre o fluxo de permeado em função da pressão transmembrana. Os fluxos de permeado foram normalizados para temperatura de 25°C por meio da Equação 3.7, fornecida pelo fabricante das membranas a fim de permitir a comparação entre todos os experimentos.

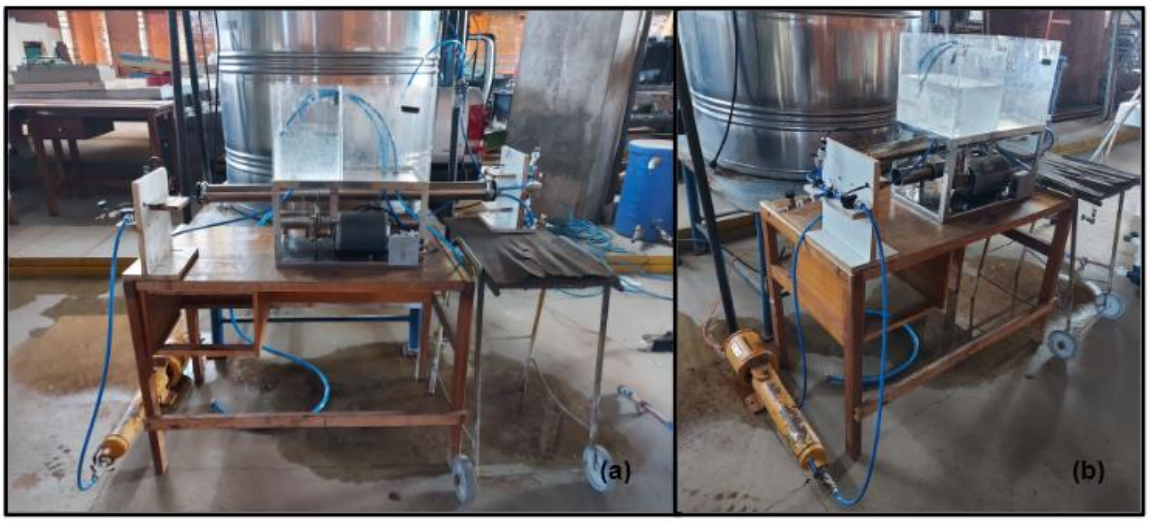


Figura 4.15: IP-NF em operação durante o ensaio de permeabilidade: (a) vista frontal; (b) vista lateral com enfoque na bomba de alimentação

4.7 LIMPEZA QUÍMICA

A limpeza química, teve como objetivo restabelecer as características iniciais de operação, como fluxo e permeabilidade, devendo ser, portanto, realizada ao final de cada experimento, permitindo condições para reprodutibilidade dos experimentos.

Para realização da limpeza química, na qual se utilizou do reservatório auxiliar da IP-NF para armazenamento de água ultrapura e soluções de limpeza, foi preciso inicialmente garantir a completa remoção do concentrado por meio da alimentação do módulo de membranas com água ultrapura operando em baixas pressões.

O procedimento de limpeza química foi realizado conforme recomendado pelo fabricante (FILMTEC^{TM}, 2015) e envolveu uma limpeza alcalina e uma limpeza ácida. A limpeza alcalina age na remoção dos depósitos de matéria orgânica natural, enquanto a limpeza ácida elimina os sais de dureza e hidróxidos metálicos.

Para limpeza alcalina, 10 litros de solução NaOH (Dinâmica Química contemporânea Ltda ®) a 0,1% e pH 12 foram bombeados com baixa vazão e pressão, a fim de deslocar a água ultrapura restante no vaso de pressão e evitar maior diluição da solução alcalina. Em seguida, as membranas foram deixadas submersas por 45 minutos, para que posteriormente, a solução alcalina fosse recirculada por 45 minutos com alta velocidade e pressão, visando a remoção do depósito dissolvidos anteriormente.

Ao final da limpeza alcalina, foi realizada a limpeza ácida com 10 litros de solução de HCl (Êxodo Científica ®) a 0,2% e pH entre 1 e 2. Os procedimentos foram os mesmos com exceção do tempo de submersão, o qual foi de 30 minutos.

4.8 AMOSTRAGEM, PARÂMETROS ANALISADOS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Ao longo do experimento, para análise dos parâmetros de qualidade, foram coletadas amostras de água bruta e permeado, assim como foram monitorados os parâmetros operacionais das correntes de água bruta, permeado e concentrado. Os parâmetros operacionais visam prover uma base para possíveis aplicações em escala real, enquanto os parâmetros de qualidade visam verificar a atuação da membrana na rejeição de solutos e seus mecanismos de ação.

Para cada amostragem do permeado foi realizado uma amostragem da água bruta, visto que o cálculo da rejeição é baseado nas concentrações das duas amostras (Equação 3.2). Os intervalos de amostragem para o Grupo I e II são apresentados na Tabela 4.3 e 4.4, respectivamente.

Tabela 4.3: Pontos de amostragem nos experimentos do Grupo I.

Tempo de operação (h)	Amostragem da AB	Amostragem do permeado	Tempo de operação (h)	Amostragem da AB	Amostragem do permeado
0	x		6	x	x
2	x	x	7	x	x
4	x	x	8	x	x

Tabela 4.4: Pontos de amostragem nos experimentos do Grupo II.

Tempo de operação (h)	Amostragem da AB	Amostragem do permeado	Tempo de operação (h)	Amostragem da AB	Amostragem do permeado
0	x		2:30	x	x
0:30	x	x	3	x	x
1	x	x	4	x	x
1:30	x	x	6	x	x
2	x	x	8	x	x

Os parâmetros de qualidade de água quantificados foram: carbono orgânico total (COT), condutividade, UV 254 nm e pH. Os métodos analíticos são apresentados na Tabela 4.5. Já os parâmetros operacionais monitorados foram: (i) pressão de alimentação, concentrado e permeado; (ii) vazão de alimentação, permeado e concentrado e (iii) temperatura. Para vazão e pressão, com a automatização da IP-NF, o monitoramento ocorreu em intervalos de 1 segundo.

Tabela 4.5: Parâmetros monitorados, métodos e equipamentos utilizados.

Parâmetro	**Método**	**Equipamento**
UV 254nm	Absorção de raios ultravioleta (UV) em 254 nm, (5910.B, SM-22*)	Espectrofotômetro Hach/DR5000
COT	Combustão em alta temperatura (5310.B, SM-22*)	Analisador de Carbono Shimadzu
Condutividade	Condutivímetro (2510.B, SM-22*)	Condutivímetro, Hach (Sension5)
pH	Potenciométrico – pH (4500.B, SM-22*)	Digimed – Phmetro DM-21 PHM006
*SM-22: Standard Methods, 22a Edição (APHA, AWWA, WEF, 2012)		

Para quantificação do carbono orgânico total (COT), fração que pode ser dividida em carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico volátil (COV), carbono orgânico suspenso (COS) e carbono orgânico não-purgável (CONP), foi utilizada a técnica baseada na oxidação catalítica da matéria orgânica. Foram quantificadas duas frações: (i) carbono total (CT) e (ii) carbono inorgânico (CI), sendo o carbono orgânico total (COT) a diferença entre elas.

Para o Grupo II, no qual quantificou-se o 17β-estradiol, foi utilizado o método de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS). As amostras foram congeladas e analisadas em triplicata. A Figura 4.16 apresenta o equipamento utilizado, as amostras coletadas e o método de injeção no equipamento. As condições cromatográficas utilizadas e as etapas de execução dos experimentos são apresentadas na Tabela 4.6 e 4.7, respectivamente.

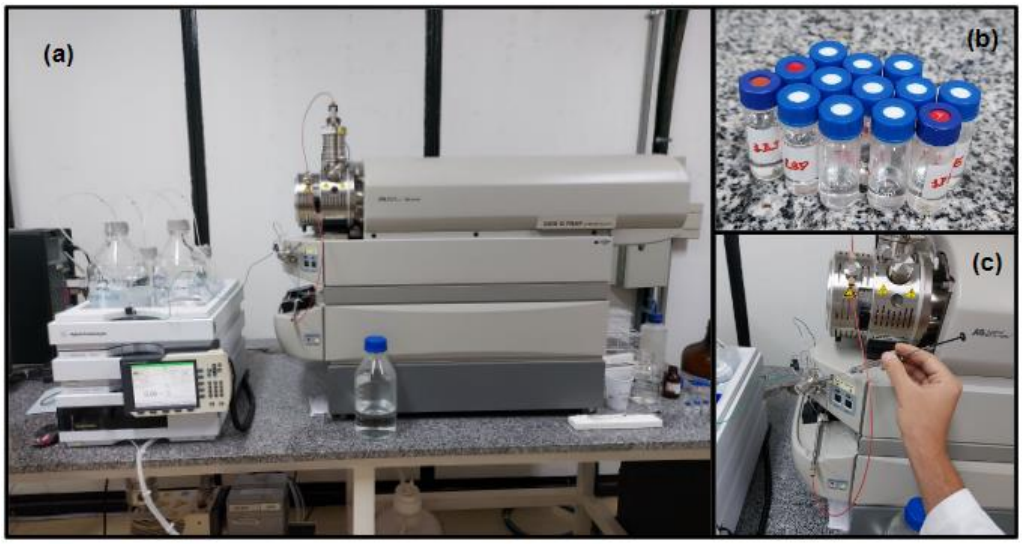


Figura 4.16: (a) cromatógrafo líquido com espectrometria de massas (LC/MS-MS) – 3200 QTRAP; (b) amostras coletadas; (c) método de injeção no equipamento

. Tabela 4.*6*: Parâmetros para utilização da LC/MS-MS

Parâmetro	**Condição/Valor**
Coluna	C18, (4,6x150mm, 5µm porosidade)
Pré-coluna	C18 (Sigma Aldrich ®)
Fase móvel	Água Milli-Q + NH_4OH 0,15% e Metanol HPLC
Fluxo	0,6 mL/min
H_2O:MeOH	0-1 min: 50:50; 1-8 min: 15:85; 8-9 min: 15:85; 9-12 min: 50:50
Volume de injeção	10 µL
Duração de análise	12 minutos

Tabela 4.7: Etapas para execução dos experimentos de nanofiltração.

Etapa		Delineamento
I	Ensaios de permeabilidade	(i) Produção da água ultrapura – Milli-Q (ii) Estabilização das pressões em 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 bar (iii) Monitoramento dos parâmetros operacionais
II	Preparação das águas de estudo	(i) Coleta do permeado da UF da ETALN (ii) Ajuste do pH (iii) Homogeneização do 17β-estradiol
III	Experimentos de nanofiltração	Duração: 8 horas (Grupo I e II) (i) Coleta das amostras de água bruta e permeado (ii) Monitoramento dos parâmetros operacionais
IV	Análise dos parâmetros de qualidade da água	(i)Para condutividade, UV 254 nm e pH as amostras foram analisadas no momento da coleta. (ii) Para COT, as amostras ficaram sob refrigeração no LSA e foram analisadas o mais breve possível, de acordo com a disponibilidade do equipamento.
V	Quantificação das concentrações de 17β-estradiol	A análise do 17β-estradiol nas amostras de água bruta e permeado foram realizadas ao final de todos os experimentos
VI	Limpeza Química	(i) Limpeza alcalina – 10L NaOH (0,1%) (ii) Limpeza ácida – 10L HCL (0,2%)

Os dados obtidos foram base para análise do efeito dos diferentes valores de pH da matriz de permeado de ultrafiltração na rejeição do 17β–estradiol e na remoção da matéria orgânica e condutividade, avaliando-se o comportamento do fluxo e produção de permeado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os trabalhos experimentais tiveram início no mês de julho de 2022 e foram realizados ao longo de três meses, de acordo com a seguinte ordem de realização: (i) seleção, aquisição e testes de calibração dos sensores de vazão e transdutores de pressão; (ii) experimentos de nanofiltração NF270-B1, NF270-E1, NF270-B2, NF270-E2 e NF270-E1(2). Para todos os experimentos foi utilizado como matriz o permeado de UF da ETALN, sendo que, para os experimentos NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2), a matriz foi enriquecida com o 17β -estradiol.

Como já apresentado na metodologia, os parâmetros operacionais monitorados durante os experimentos de nanofiltração foram: (i) pressão de alimentação, de concentrado e de permeado; (ii) vazão de alimentação, de concentrado e de permeado; e (iii) temperatura, a partir dos quais é possível obter a PTM, a recuperação e o fluxo de permeado. Como os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, e ocorreram variações na temperatura devido à transferência de calor pela bomba, foi necessário realizar a normalização desses parâmetros para a temperatura de 25°C, com o intuito de permitir a comparação entre experimentos.

Com relação aos parâmetros de qualidade da água, foram analisados: (i) a absorbância a UV 254 nm, (ii) a condutividade, (iii) o pH, e (iv) o carbono orgânico total (COT), além da detecção e quantificação do hormônio 17 β -Estradiol.

5.1 SENSORES DE VAZÃO

Os testes de calibração dos sensores de vazão foram realizados com o intuito de verificar a confiabilidade do equipamento, atestando as informações fornecidas pelo fabricante, assim como, garantir o correto funcionamento durante a realização dos experimentos na IP-NF.

Durante os testes de calibração, fixou-se o valor de vazão registrado pelo Arduino, em L/min, e comparou-se com o valor máximo e mínimo registrado pelo sensor de vazão digital. Para transformação da frequência de rotação (contagem de pulsos) emitida pelo sensor de vazão YF-S201 para vazão em L/min foi utilizado a Equação 3.8 sugerida pelo fabricante. Conforme os testes de calibração foram sendo realizados, verificou-se que a Equação 3.9 se ajustava melhor ao modelo desenvolvido e ao código transferido ao sistema Arduino (Apêndice I). Os dados obtidos, assim como o erro relativo entre tais valores, estão apresentados na Tabela 5.1.

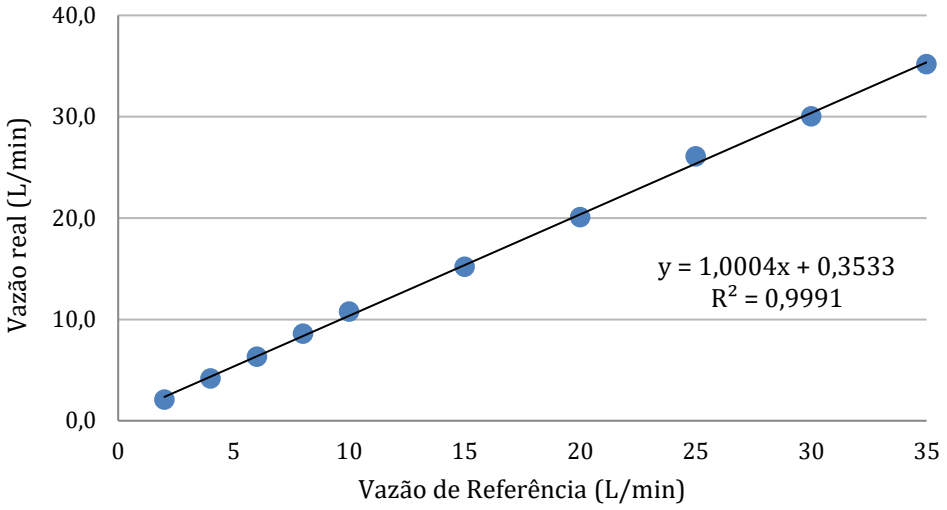
$$\text{Vazão [L/min]} = \frac{Frequência\ de\ rotação}{7} \qquad \text{Equação 3.8}$$

$$\text{Vazão [L/min]} = \frac{Frequência\ de\ rotação}{6{,}8} \qquad \text{Equação 3.9}$$

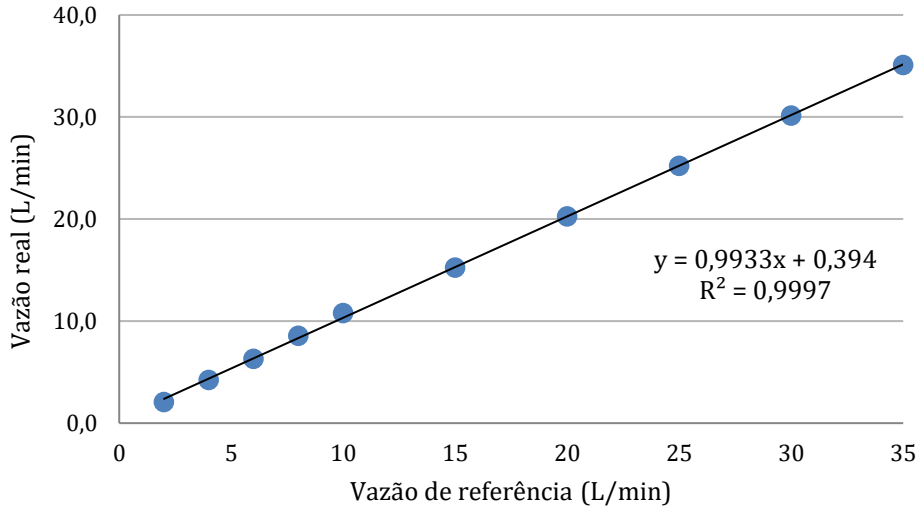
A partir dos dados, determinou-se a confiabilidade dos sensores de vazão por meio da verificação da correlação entre a vazão média lida pelo sensor digital e a vazão de referência lida pelo sensor ligado ao Arduino. Os resultados obtidos para os três sensores de vazão (permeado, concentrado e alimentação), assim como sua equação da reta e coeficiente de correlação (R^2), são apresentados na Figura 5.1.

Tabela 5.1: registros dos sensores de vazão ligados ao Arduino e dos sensores de vazão digital, assim como o erro relativo entre tais valores.

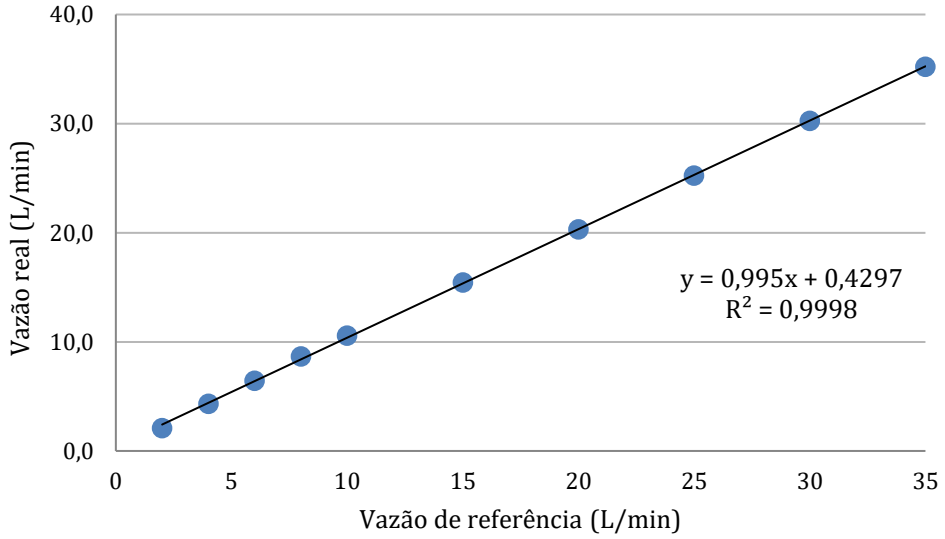
Sensor de vazão - permeado										
Qarduino (L/min)	35	30	25	20	15	10	8	6	4	2
Qdigital máx (L/min)	35,7	30,6	26,6	20,7	15,7	10,8	8,5	6,3	4,2	2,1
Qdigital mín (L/min)	34,7	29,5	25,6	19,5	14,7	10,8	8,7	6,3	4,1	2,1
Erro máx (%)	2%	2%	6%	3%	4%	7%	6%	5%	5%	3%
Erro min (%)	-1%	-2%	2%	-3%	-2%	7%	8%	5%	3%	6%
Sensor de vazão - alimentação										
Qarduino (L/min)	35	30	25	20	15	10	8	6	4	2
Qdigital máx (L/min)	35,6	30,8	25,8	20,5	15,8	10,8	8,6	6,3	4,2	2,0
Qdigital mín (L/min)	34,6	29,5	24,6	20	14,7	10,8	8,6	6,3	4,3	2,1
Erro máx (%)	2%	3%	3%	2%	5%	7%	7%	5%	5%	0%
Erro min (%)	-1%	-2%	-2%	0%	-2%	7%	7%	5%	6%	6%
Sensor de vazão - concentrado										
Qarduino (L/min)	35	30	25	20	15	10	8	6	4	2
Qdigital máx (L/min)	35,7	30,6	25,7	20,8	15,9	10,5	8,6	6,4	4,3	2,0
Qdigital mín (L/min)	34,7	29,9	24,8	19,8	15	10,6	8,7	6,5	4,3	2,1
Erro máx (%)	2%	2%	3%	4%	6%	5%	7%	6%	7%	1%
Erro min (%)	-1%	0%	-1%	-1%	0%	6%	8%	7%	8%	7%



(a)



(b)



(c)

Figura 5.1: Avaliação de confiabilidade dos sensores de vazão de permeado (a), alimentação (b) e concentrado (c) com equação da reta e coeficiente de correlação (R^2).

Pode-se observar que para todos os sensores de vazão o R^2 se apresentou acima de 0,999, o que representa um resultado satisfatório, ou seja, o sensor de vazão do modelo *YF-S201* se equipara ao sensor de vazão digital e apresenta elevada confiabilidade nos dados que foram registrados ao longo dos experimentos.

Com relação à diferença entre o valor registrado no sensor ligado ao Arduino e valor registrado no sensor digital, observa-se que a maior variação foi de 8%, um pouco acima da margem de erro informada pelo fabricante (5%). Ainda assim, é preciso ressaltar que as maiores variações ocorreram nos testes operados com baixas vazões, sendo estes, realizados com auxílio de uma proveta, o que pode justificar o resultado apresentado.

5.2 TRANSDUTORES DE PRESSÃO

Os testes de calibração dos transdutores de pressão foram realizados com o intuito de verificar a confiabilidade do equipamento, atestando as informações fornecidas pelo fabricante, assim como, garantir o correto funcionamento durante a realização dos experimentos na IP-NF. Cabe ressaltar a importância do registro dos dados de pressão durante os experimentos, uma vez que influencia diretamente na PTM.

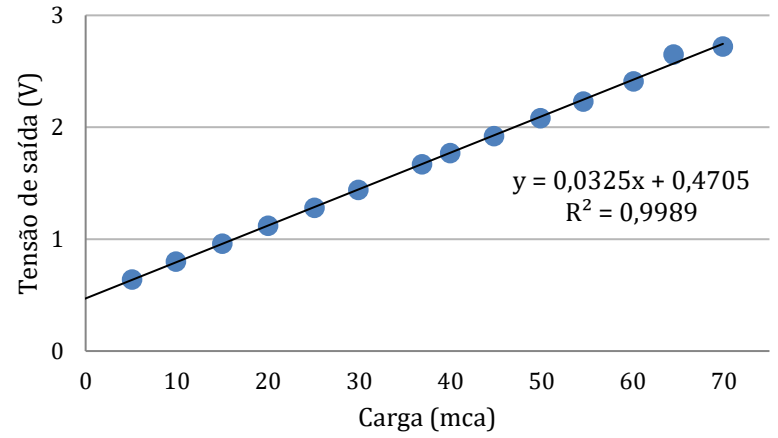
Durante os testes de calibração, fixou-se o valor registrado pelo manômetro digital, em mca, e comparou-se com o valor da tensão de saída registrado pelo Arduino, em Volts. A partir dos dados, determinou-se a confiabilidade dos transdutores de pressão por meio da verificação da correlação entre a carga, em mca, lida pelo manômetro digital e a tensão de saída, em volts, lida pelo transdutor ligado ao Arduino.

Por meio da Equação 3.10 foi possível transformar o valor digital registrado pelo Arduino para pressão, em mca. Cabe ressaltar que o coeficiente linear é específico para cada um dos transdutores, de acordo com a equação da reta resultante dos testes de calibração.

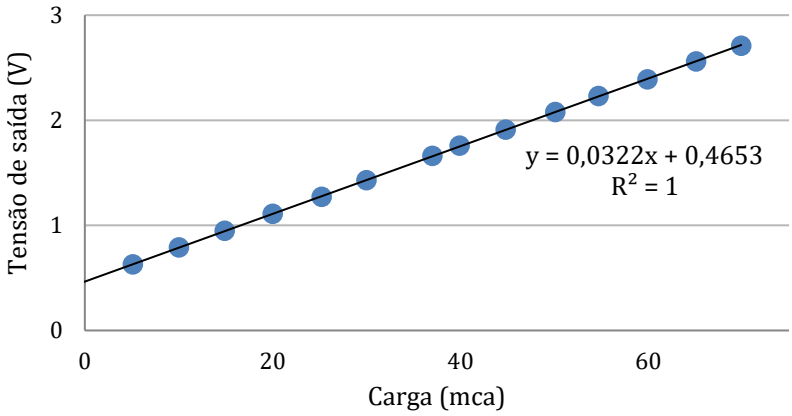
$$\text{Pressão [mca]} = \left(\frac{\left(\frac{Pressão\ digital * 5}{1024}\right) - Constante\ da\ reta}{Coeficiente\ angular}\right) \qquad \text{Equação 3.10}$$

Os dados obtidos pelo manômetro digital, o valor de tensão registrado pelo Arduino, a transformação da pressão para mca, assim como o erro relativo entre os dados estão apresentados na Tabela 5.2. Os resultados obtidos para os três transdutores de pressão

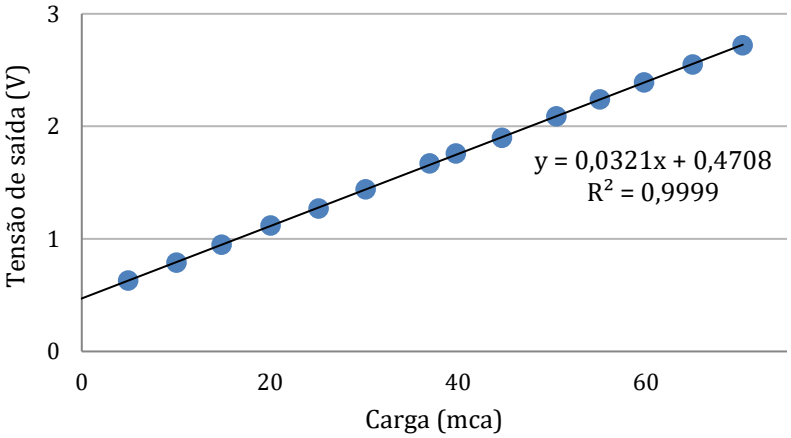
(permeado, concentrado e alimentação), assim como sua equação da reta e coeficiente de correlação (R^2), são apresentados na Figura 5.2.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.2: Avaliação da confiabilidade dos transdutores de pressão de alimentação (a), concentrado (b) e permeado (c), com equação da reta e coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 5.2: registros do manômetro digital e dos transdutores de pressão ligados ao Arduino, assim como o erro relativo entre tais valores.

Transdutor - alimentação															
Manômetro [mca]	-0,2	5,1	9,9	15	20	25,1	29,9	36,9	40	44,8	49,9	54,6	60,1	64,5	69,9
Tensão [V]	0,47	0,64	0,8	0,96	1,12	1,28	1,44	1,67	1,77	1,92	2,08	2,23	2,41	2,65	2,72
Pressão digital	95	131	163	197	229	263	294	342	362	396	427	457	493	522	558
Pressão [mca]	-0,2	5,2	10	15,1	19,9	25	29,7	36,9	39,9	45	49,7	54,2	59,6	63,9	69,3
Erro (%)	0%	2%	1%	1%	0%	0%	1%	0%	0%	0%	0%	1%	1%	1%	1%
Transdutor – concentrado															
Manômetro [mca]	-0,2	4,96	10,1	15	20,1	25,2	30,2	37	39,8	44,7	50,5	55,1	59,8	65	70,3
Tensão [V]	0,47	0,64	0,8	0,96	1,12	1,28	1,44	1,67	1,77	1,92	2,08	2,23	2,41	2,65	2,72
Pressão digital	94	128	162	194	229	261	294	342	360	392	429	459	490	523	558
Pressão [mca]	-0,2	5,0	10,1	15,0	20,3	25,1	30,1	37,4	39,9	45	50,1	55,1	59,6	64,8	70,1
Erro (%)	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	1%	1%	1%	0%	0%	0%	0%
Transdutor - permeado															
Manômetro [mca]	-0,2	5,1	10	14,9	20	25,2	30	37	39,9	44,8	50,1	54,7	59,9	65,1	69,9
Tensão [V]	0,45	0,63	0,79	0,95	1,11	1,27	1,43	1,66	1,76	1,91	2,08	2,23	2,39	2,56	2,71
Pressão digital	94	128	160	193	227	261	292	340	360	391	426	456	490	524	555
Pressão [mca]	-0,2	4,9	9,8	14,9	20,1	25,3	30	37,4	40,4	45,2	50,5	55,1	60,3	65,5	70,3
Erro (%)	0%	4%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%

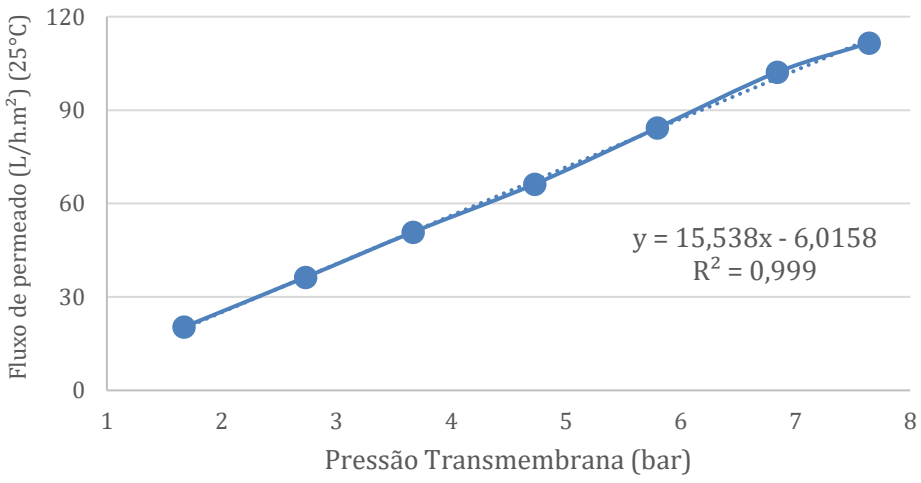
Observa-se que para todos os transdutores de pressão o R^2 se apresentou acima de 0,9989, o que representa um resultado satisfatório, ou seja, o transdutor de pressão do modelo G1/2 1.2 Mpa se equipara ao manômetro digital e apresenta elevada confiabilidade nos dados que foram registrados ao longo dos experimentos.

Com relação à diferença entre o valor registrado no transdutor ligado ao Arduino e valor registrado no manômetro digital, observa-se que a maior variação foi de 4%, dentro da margem de erro informada pelo fabricante (5%).

5.3 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE

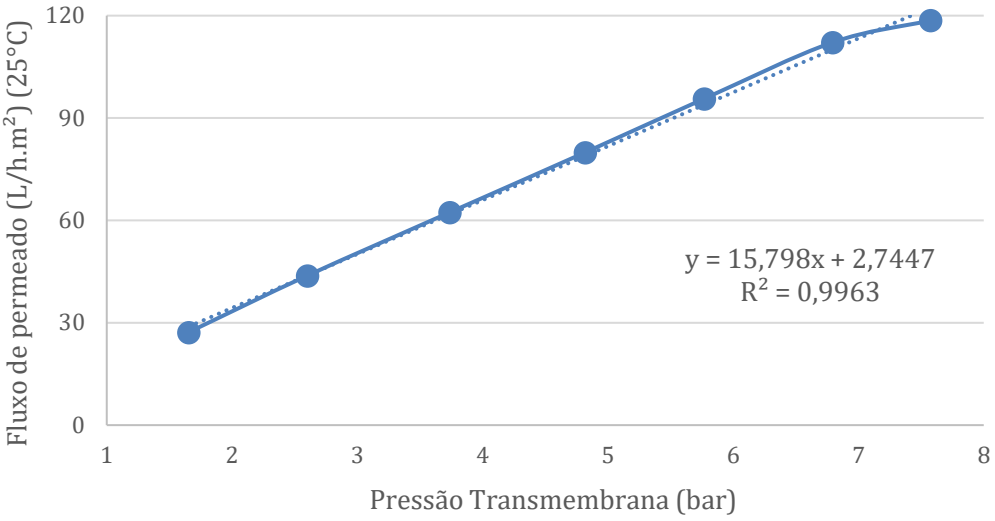
Os ensaios de permeabilidade da membrana foram realizados após a limpeza química, de forma prévia a cada experimento. É importante que seja realizada desta forma, pois seu valor pós-limpeza é um indicativo de incrustações e possível irreversibilidade do *fouling* desenvolvido ao longo dos experimentos. Além disso, a permeabilidade hidráulica pode auxiliar na compreensão de discrepâncias encontradas ao se comparar o fluxo de permeado e a recuperação obtidos em cada experimento.

Foram realizados cinco ensaios de permeabilidade. Os dados obtidos são apresentados na Figura 5.3. (a) a (e) e a Tabela 5.3 mostra, na ordem de realização dos experimentos, a equação da reta ajustada aos dados, o coeficiente de correlação (R^2) e a permeabilidade hidráulica para os cinco ensaios. Os valores de fluxo de permeado, mostrado na Figura 5.5, foram normalizados a 25°C conforme a Equação 3.7. Os parâmetros operacionais e normalização dos fluxos de permeado de cada ensaio de permeabilidade hidráulica é apresentado no Apêndice II.

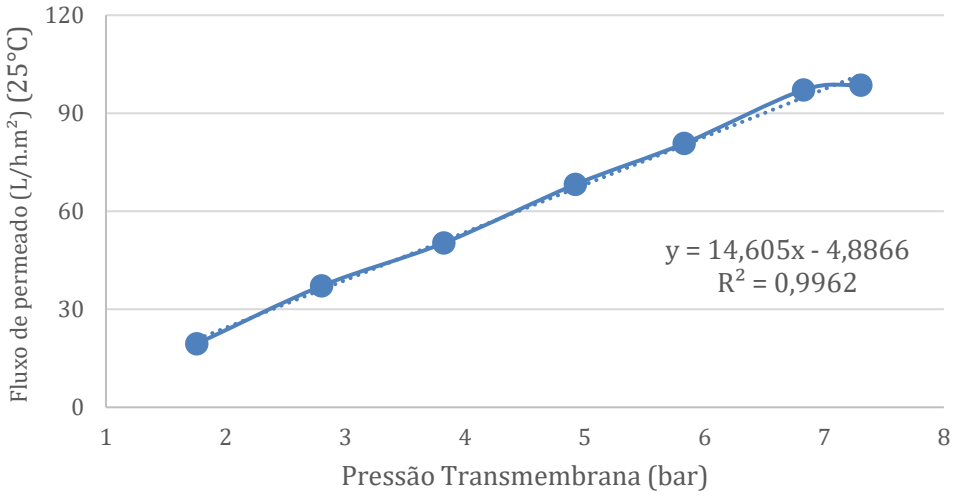


(a)

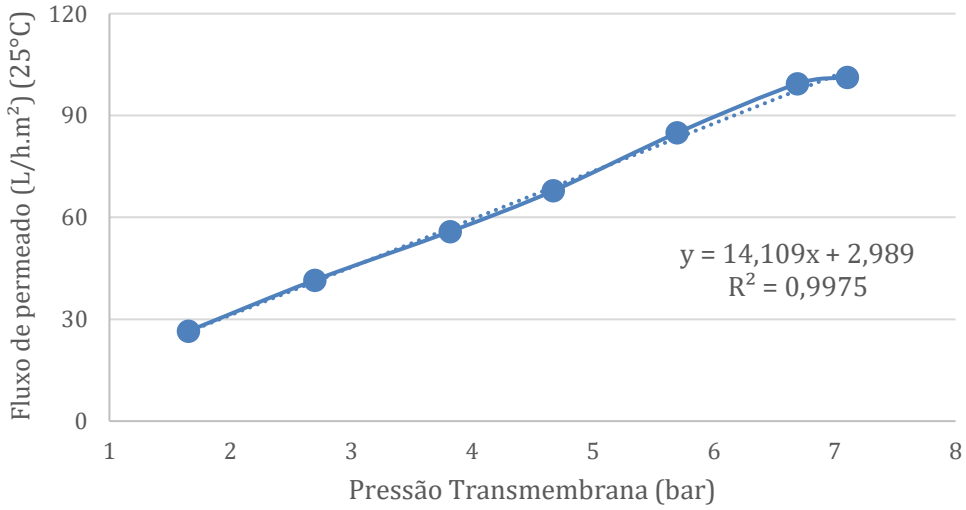
Figura 5.3: Dados obtidos nos ensaios de permeabilidade conduzidos antes dos experimentos (a) NF270-B1, (b) NF270-E1, (c) NF270-B2, (d) NF270-E2, (e) NF270-E1(2)



(b)

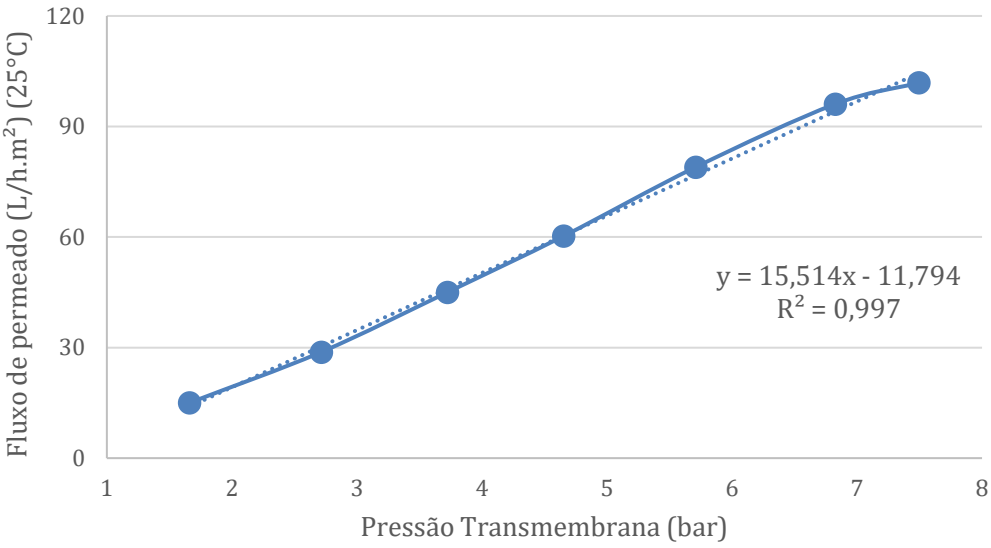


(c)



(d)

Figura 5.3 (continuação): Dados obtidos nos ensaios de permeabilidade conduzidos antes dos experimentos (a) NF270-B1, (b) NF270-E1, (c) NF270-B2, (d) NF270-E2, (e) NF270-E1(2)



(e)

Figura 5.3 (continuação): Dados obtidos nos ensaios de permeabilidade conduzidos antes dos experimentos (a) NF270-B1, (b) NF270-E1, (c) NF270-B2, (d) NF270-E2, (e) NF270-E1(2)

Tabela 5.3: Equação da reta, R^2 e permeabilidade hidráulica dos ensaios realizados.

Ensaio	Equação da Reta	R^2	Permeabilidade hidráulica (L/h.m².bar)
NF270-B1	Y = 15,538x - 6,0158	0,999	15,538
NF270-E1	Y = 15,798x + 2,744	0,996	15,798
NF270-B2	Y = 14,605x – 4,886	0,996	14,605
NF270-E2	Y = 14,109x + 2,989	0,997	14,109
NF270-E1(2)	Y = 15,514x – 11,794	0,997	15,514

Não se observou um padrão na variação da permeabilidade hidráulica entre os ensaios realizados, o que indica que possivelmente algumas limpezas foram mais eficientes do que outras, e que ocorreu pouca presença de depósitos irreversíveis remanescentes. Pode-se inferir que após as limpezas químicas houve satisfatória restauração e manutenção das características originais da membrana, evidenciando que a incrustação que se deu ao longo dos experimentos não era de natureza irreversível.

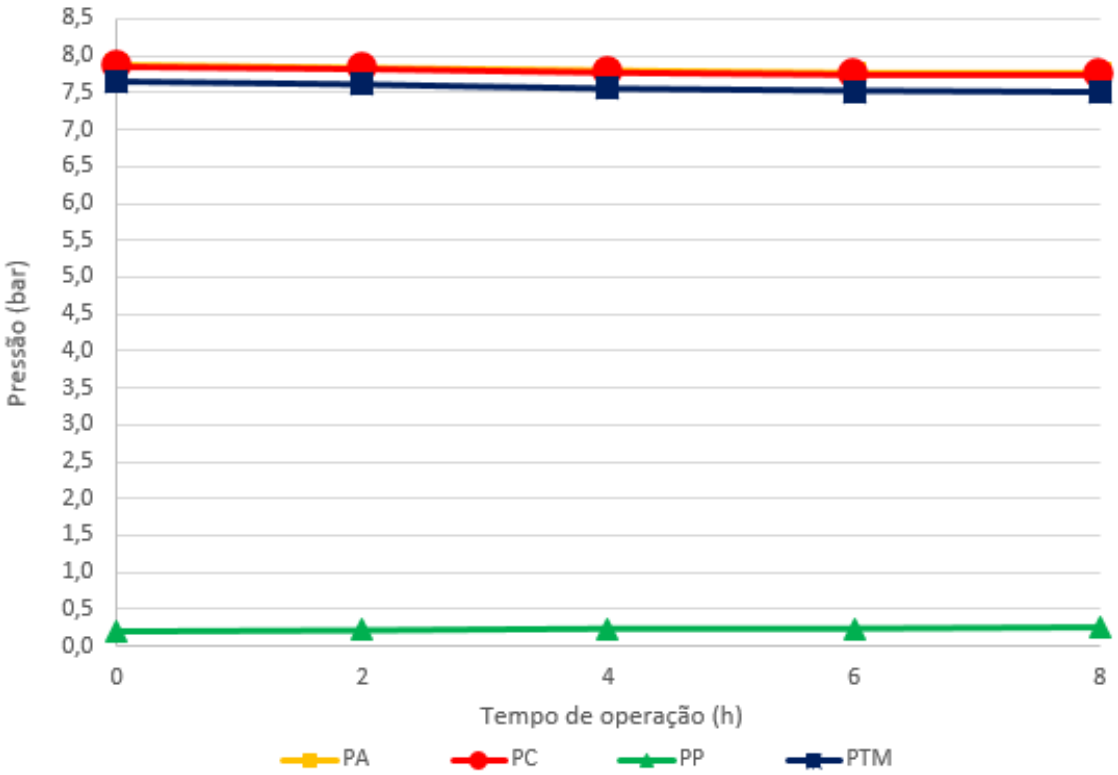
A permeabilidade hidráulica média da membrana foi de 15,11 L/h.m².bar, se apresentando acima da faixa de 9,76 a 11,28 L/h.m².bar informada pelo fabricante FILMTEC™ (2015). A maior variação entre os ensaios foi de 10%, ou 1,429 L/h.m².bar. Cabe ressaltar que a membrana usada nos experimentos já havia sido submetida a sucessivas limpezas. Estas limpezas podem ter modificado a membrana, alterando o diâmetro de poro e aumentando sua permeabilidade. Contudo, o fato de a permeabilidade estar acima do informado pelo fabricante não influenciou nos resultados obtidos acerca da performance da membrana.

5.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO FLUXO

Para os experimentos NF270-B1 e NF270-B2, foi utilizada a água de estudo I (AEI) – permeado de UF da ETA Lago Norte sem enriquecimento com 17β-estradiol. Ambos os experimentos tiveram duração de 8 horas, e foram conduzidos a uma pressão de operação de cerca de 8 bar. No experimento NF270-B1 o valor de pH inicial foi o natural da água ultrafiltrada e no experimento NF270-B2 o valor de pH foi ajustado para 10,5.

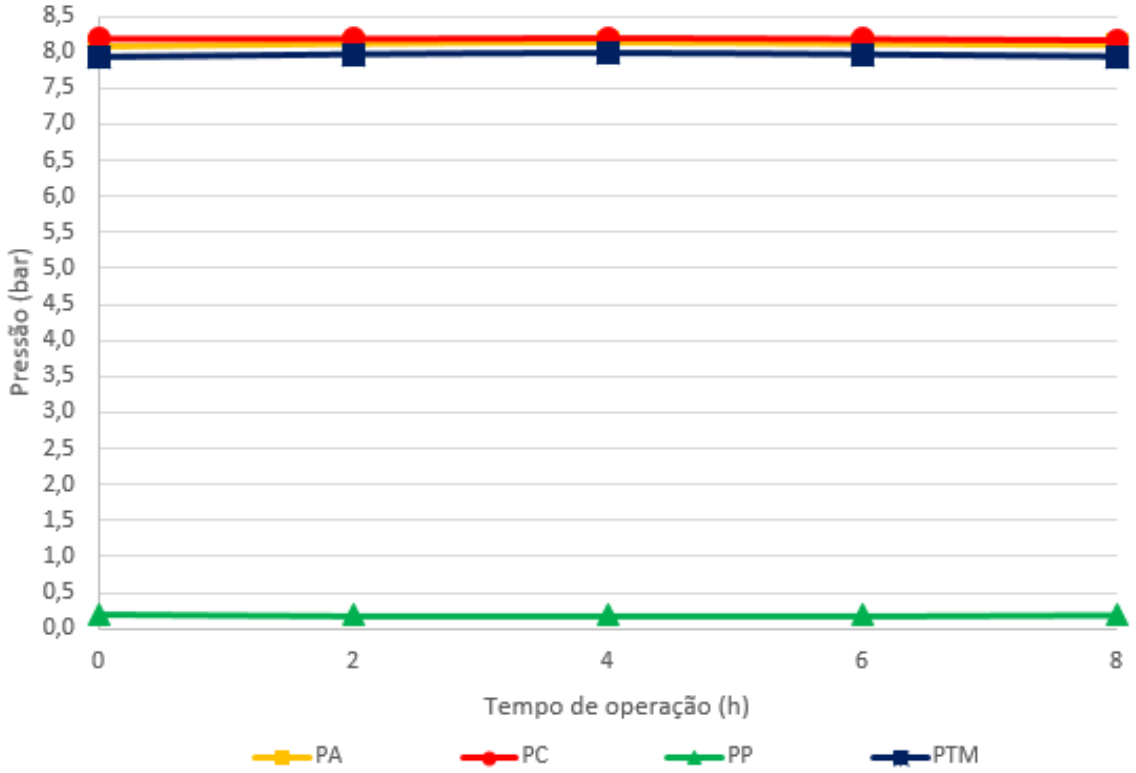
5.4.1 Parâmetros operacionais

A Figura 5.4 (a) e (b) apresenta o comportamento da pressão de alimentação (PA), pressão de concentrado (PC), pressão de permeado (PP) e pressão transmembrana (PTM), para os experimentos NF270-B1 e NF270-B2, respectivamente.



(a)

Figura 5.4: Comportamento das pressões de alimentação (PA), concentrado (PC), permeado (PP) e transmembrana (PTM) ao longo dos experimentos (a) NF270-B1 (pH = 7,2) e (b) NF270-B2 (pH = 10,3)



(b)

Figura 5.4 (continuação): Comportamento das pressões de alimentação (PA), concentrado (PC), permeado (PP) e transmembrana (PTM) ao longo dos experimentos (a) NF270-B1 (pH = 7,2) e (b) NF270-B2 (pH = 10,3)

Não foi observada variação entre a pressão de alimentação inicial e final durante o tempo de operação de cada experimento. Da mesma forma, não houve variação significativa da PTM ao longo dos experimentos. Entre os experimentos houve pequena diferença na pressão de alimentação, visto que para NF270-B2 a pressão inicial foi de 8,1 bar, enquanto para NF270-B1 a pressão inicial foi de 7,9 bar.

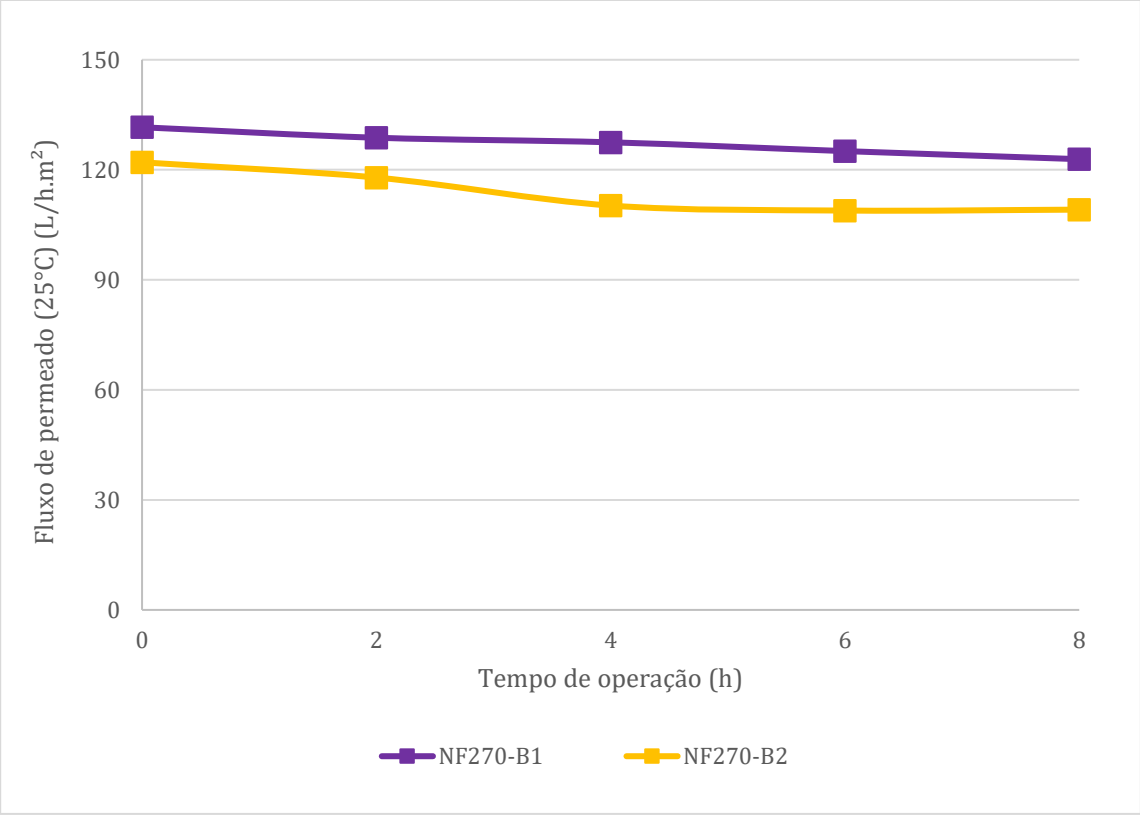
A Figura 5.5 (a) e (b) apresenta o comportamento do fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e o fluxo específico para os experimentos NF270-B1 e NF270-B2, respectivamente. Em ambos os experimentos se observou uma tendência de redução, e para o NF270-B2 uma posterior estabilização, efeito associado à obstrução da membrana ao longo da operação. Foi observada uma queda do fluxo de permeado de aproximadamente 7% no experimento NF270-B1 e 11% no experimento NF270-B2.

Os valores médios de fluxo de permeado e fluxo específico foram de 126,5 L/h.m² e 16,8 L/h.m².bar no experimento NF270-B1 e de 113,5 L/h.m² e 14,2 L/h.m².bar no experimento

NF270-B2, respectivamente. As diferenças observadas para ambos os fluxos podem ser explicadas, tanto pela variação na pressão de alimentação (NF270-B1 = 7,9 bar e NF270-B2 = 8,1 bar), quanto pela permeabilidade hidráulica da membrana no início dos experimentos (NF270-B1 = 15,53 L/h.m².bar e NF270-B2 = 14,6 L/h.m².bar).

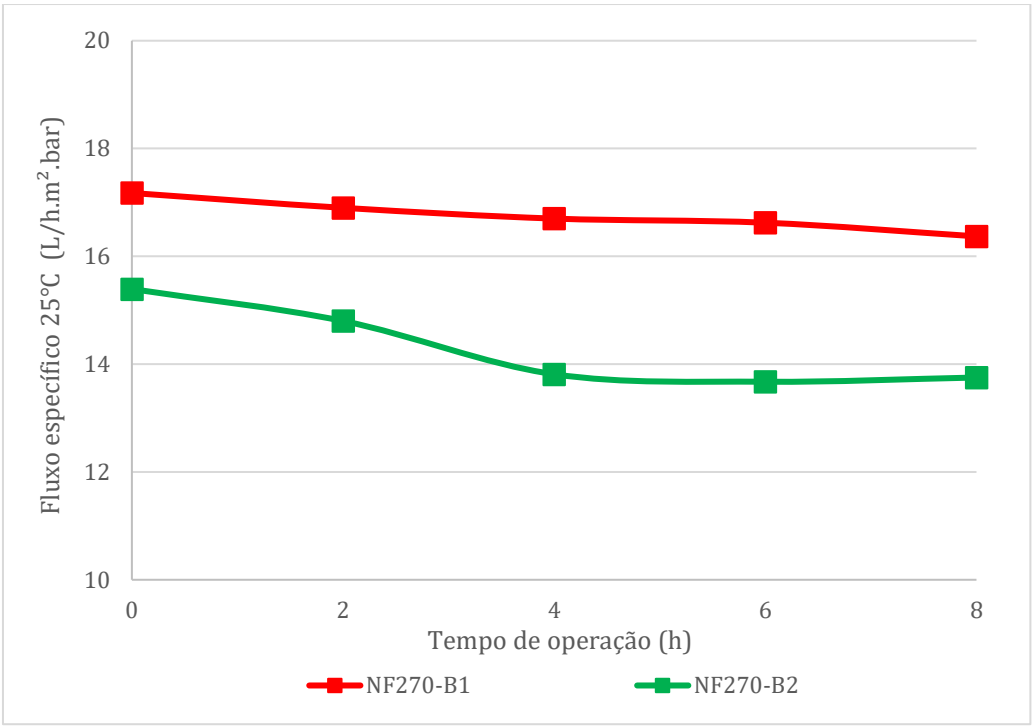
McCallum *et al.* (2008), para membrana NF270, com uma matriz de água deionizada, reportaram um fluxo médio de permeado de 145 L/m².h para uma pressão de operação de aproximadamente 9,6 bar, um pouco maior que a avaliada neste estudo. Yuksel *et al.* (2013), utilizando uma matriz de água ultrapura, encontraram um fluxo médio de permeado de 121 L/m².h para NF270, sob pressão de operação de 10 bar. Schleicher (2013) obteve, para NF270, com uma matriz de água deionizada enriquecida com E1, E2, EE2 um fluxo médio de permeado de 136 L/m².h sob pressão de operação de 8,3 bar.

A pequena diferença encontrada entre os estudos citados e o presente trabalho pode estar atrelada à escala avaliada, visto que todos os estudos supracitados foram desenvolvidos em escala de bancada e o presente estudo se deu em escala piloto.



(a)

Figura 5.5: (a) Fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e (b) Fluxo específico nos experimentos NF270-B1 (pH = 7,2) e NF270-B2 (pH = 10,3)



(b)

Figura 5.5 (continuação): (a) Fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e (b) Fluxo específico nos experimentos NF270-B1 (pH = 7,2) e NF270-B2 (pH = 10,3)

A Figura 5.6 apresenta os valores de recuperação ao longo dos experimentos NF270-B1 e NF270-B2. A recuperação média para NF270-B1 foi de 83% e para NF270-B2 foi de 98%, valores muito superiores aos descritos na literatura e relatados por Rodrigues (2017), Gerin (2020) e Barros (2022), autores que utilizaram a mesma IP-NF.

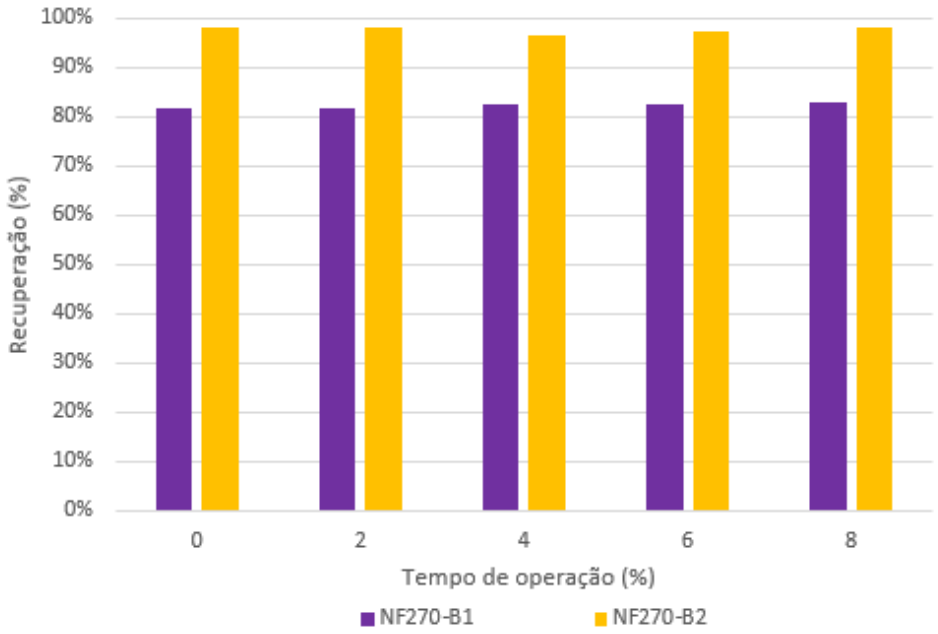


Figura 5.6: Recuperação dos experimentos NF270-B1 (pH = 7,2) e NF270-B2 (pH = 10,3) ao longo do tempo de operação.

A alta recuperação pode ser explicada pela montagem e operação do sistema. Para controle e ajuste da pressão de alimentação foi instalado um registro de contrapressão na saída da corrente de concentrado. Ao atingir a pressão de operação de 8 bar, a saída da corrente de concentrado encontrava-se praticamente fechada, o que aumenta o fluxo na corrente de permeado e, consequentemente, a recuperação. Ainda assim, em ambos os experimentos, houve uma tendência de estabilização da recuperação, ou seja, não foram identificadas incrustações significantes que pudessem reduzir o desempenho operacional e de produção da membrana.

A diferença de 15% de recuperação entre os experimentos está associada à diferença de pressão de alimentação e permeabilidade hidráulica da membrana. Maiores pressões de alimentação (8,1 bar) reportaram maiores valores de recuperação, uma vez que a válvula de contrapressão forçou a passagem de água pela membrana. A permeabilidade hidráulica para NF270-B1 foi de 15,5 L/h.m².bar, enquanto para NF270-B2 foi de 14,6 L/h.m².bar.

5.4.2 Parâmetros físico-químicos

Durante os experimentos foram realizadas as análises de pH, condutividade, UV 254nm e Carbono orgânico total (COT) nas correntes de alimentação e permeado. A Tabela 5.4 apresenta os valores registrados ao longo dos experimentos NF270-B1 e NF270-B2, bem como a remoção para todos os parâmetros físico-químicos analisados.

Tanto para UV 254 nm, associado a presença de substâncias húmicas, como para carbono orgânico total (COT), foi observada maior remoção no experimento NF270-B1 (51 a 99% e 65 a 79%, respectivamente) do que no experimento NF270-B2 (30 a 45% e 34 a 70%, respectivamente). A diferença reportada entre NF270-B1 e NF270-B2 pode ser explicada pela variação do valor de pH entre os experimentos, uma vez que para medições do UV254 nm os valores de pH das amostras deveriam ter sido ajustados para um valor de referência, objetivando a equalização e comparação dos resultados.

Os valores de carbono orgânico total observados na água bruta são condizentes com as identificadas na água do Lago Paranoá e relatadas por Simões (2016). Durante a caracterização da água do Lago Paranoá, Simões (2016) encontrou, em 11 amostras, um valor médio de carbono orgânico dissolvido (COD) de 2,0 mg/L. Visto que, após o tratamento com o processo de UF, os valores permaneceram na mesma faixa descrita pelo autor, evidencia-se que, um pós-tratamento associado a membrana NF270, seria capaz de remover os percentuais remanescentes de matéria orgânica.

Tabela 5.4: Valores de pH, Condutividade, UV 254 nm, COT e rejeição ao longo da operação dos experimentos NF270-B1 (pH = 7,2) e NF270-B2 (pH = 10,3)

	Tempo	**NF270-B1 (pH = 7,2)**			**NF270-B2 (pH = 10,3)**		
	(h)	**A**	**P**	**R (%)**	**A**	**P**	**R (%)**
Condutividade µS/cm	2	98,7	64,11	35%	229	217	5%
	4	99,5	65,3	34%	218	213	2%
	6	100	66,2	34%	210	209	0%
	7	99,8	66,9	33%	209	207	1%
	8	100,3	67,2	33%	207	206	0%
UV 254 nm cm^{-1}	2	0,189	0,092	51%	0,068	0,038	44%
	4	0,174	0,081	53%	0,043	0,027	37%
	6	0,090	0,011	88%	0,033	0,023	30%
	7	0,092	0,011	88%	0,033	0,022	33%
	8	0,071	0,001	99%	0,029	0,028	3%
COT mg/L	2	4,725	0,999	79%	3,47	2,197	37%
	4	4,099	1,455	65%	4,204	2,009	52%
	6	4,573	1,188	74%	3,164	2,103	34%
	7	4,886	1,243	75%	4,498	2,588	42%
	8	4,117	1,008	76%	4,887	2,02	59%
pH	2	7,2	7,2	0%	10,3	10,2	1%
	4	7,3	7,2	1%	10,3	10,3	0%
	6	7,3	7,2	1%	10,4	10,2	2%
	7	7,2	7,3	1%	10,4	10,2	2%
	8	7,2	7,2	0%	10,4	10,2	2%

A: Alimentação; P: Permeado; R: redução

Com relação à condutividade, a remoção também foi maior para o experimento NF270-B1 (~33%), enquanto o experimento NF270-B2 obteve uma remoção entre 0 e 5%. Observou-se que, no experimento NF270-B2, o aumento do pH inicial para 10,5 elevou a condutividade da água em quase 100% quando comparado com o experimento NF270-B1. Além disso, houve uma redução de 10% na condutividade da água bruta ao longo do tempo no experimento NF270-B2, indicando uma retenção dos íons e sais pela membrana.

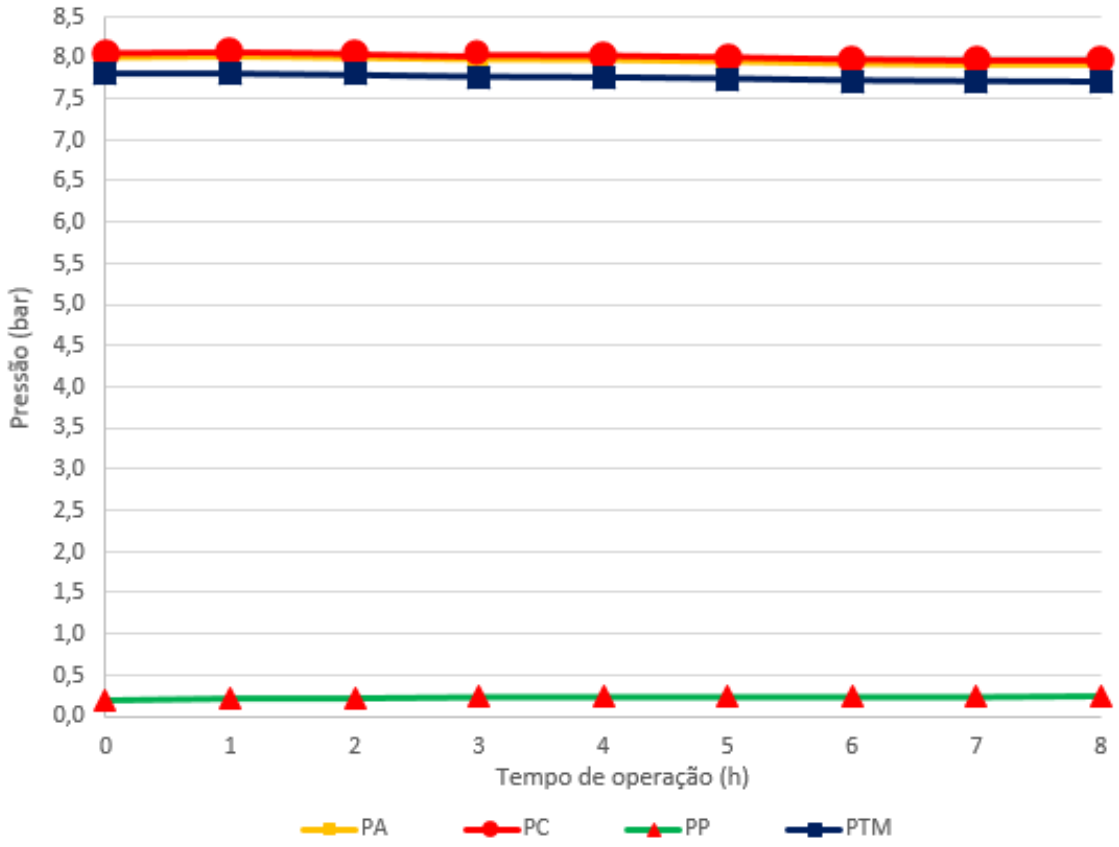
Para o pH, no experimento NF270-B1, o valor de pH natural da matriz ultrafiltrada foi de 7,2. No experimento NF270-B2, observou-se que, o pH, ajustado inicialmente para 10,5, decaiu ao longo do tempo para valores próximos a 10,3.

5.5 EXPERIMENTO COM ENRIQUECIMENTO DO 17β -ESTRADIOL NO PERMEADO DE UF

Nos experimentos NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2), foi utilizada a água de estudo II (AEII) – 400 litros de permeado de UF da ETA Lago Norte enriquecidos com 50 µg/L do hormônio 17β -estradiol. Os experimentos tiveram duração de 8 horas, e foram conduzidos a uma pressão de operação de cerca de 8 bar. Nos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) o valor do pH inicial foi o natural da matriz ultrafiltrada e no experimento NF270-E2 o valor do pH foi ajustado para 10,5.

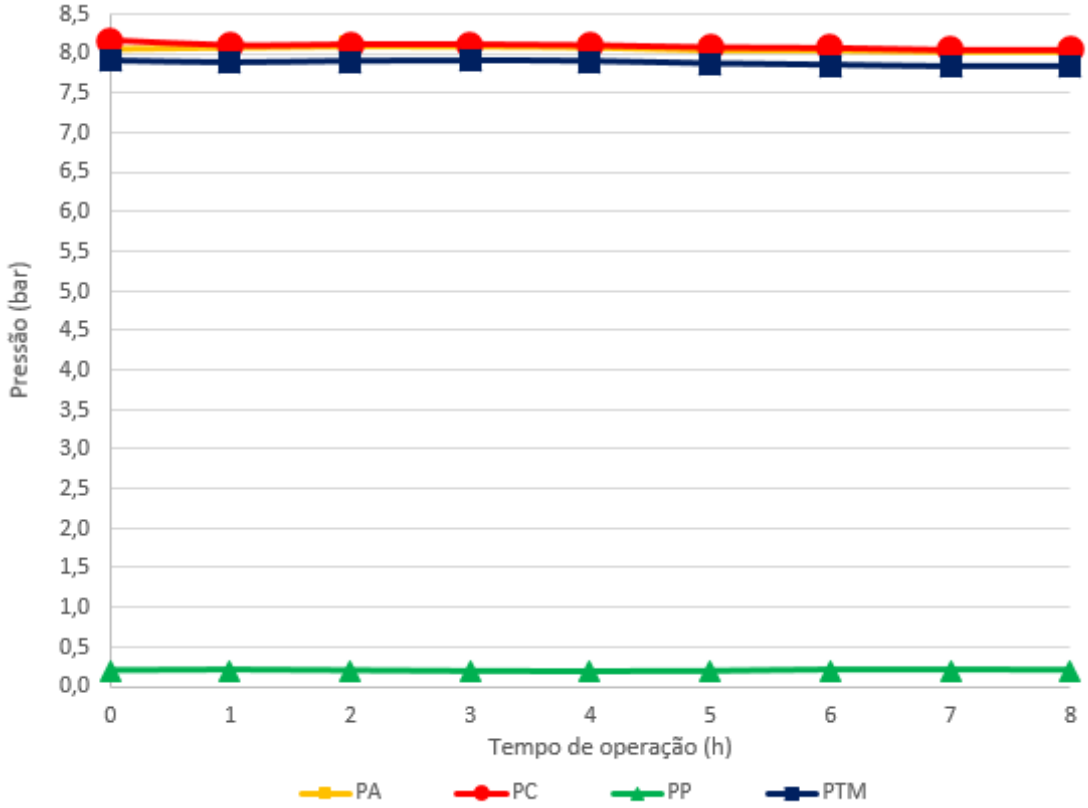
5.5.1 Parâmetros operacionais

Na Figura 5.7 (a), (b) e (c) apresentam-se os comportamentos da pressão de alimentação (PA), pressão de concentrado (PC), pressão de permeado (PP) e pressão transmembrana (PTM), para NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2), respectivamente.

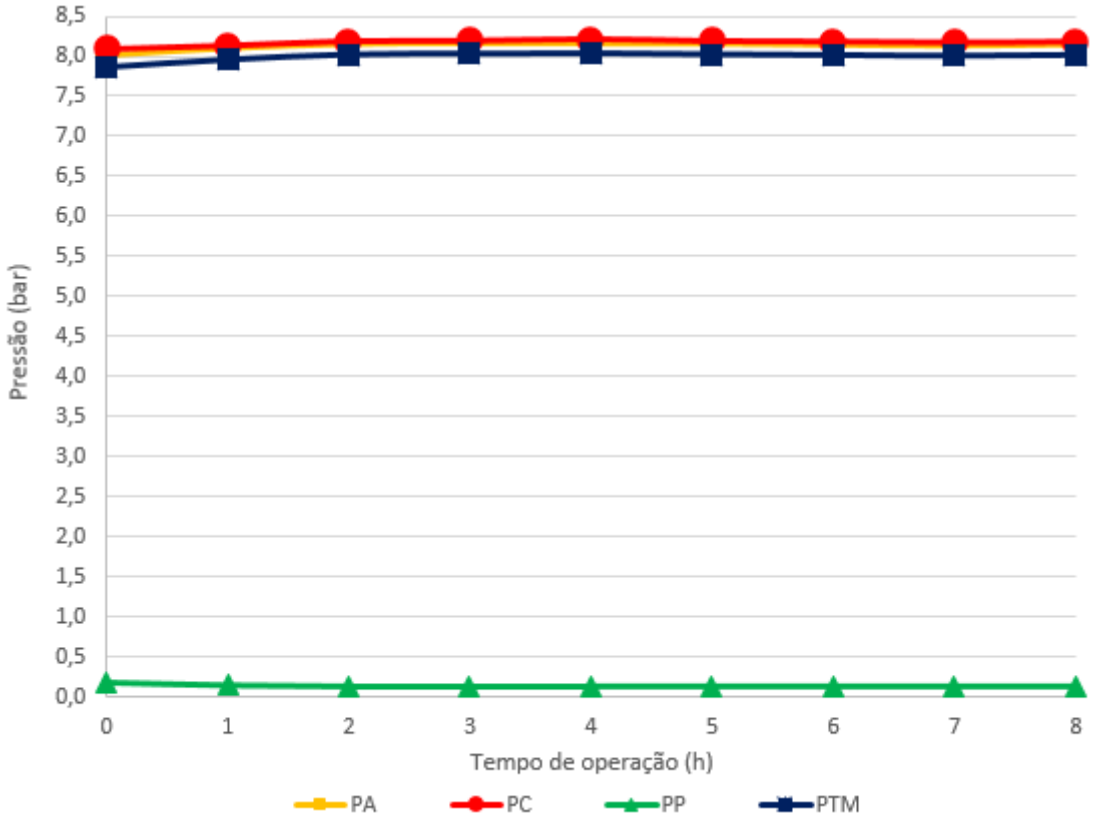


(a)

Figura 5.7: Comportamento das pressões de alimentação (PA), concentrado (PC), permeado (PP) e transmembrana (PTM) ao longo dos experimentos (a) NF270-E1 (pH = 7,0) (b) NF270-E2 (pH = 10,0) e (c) NF270-E1(2) (pH = 7,0)



(b)



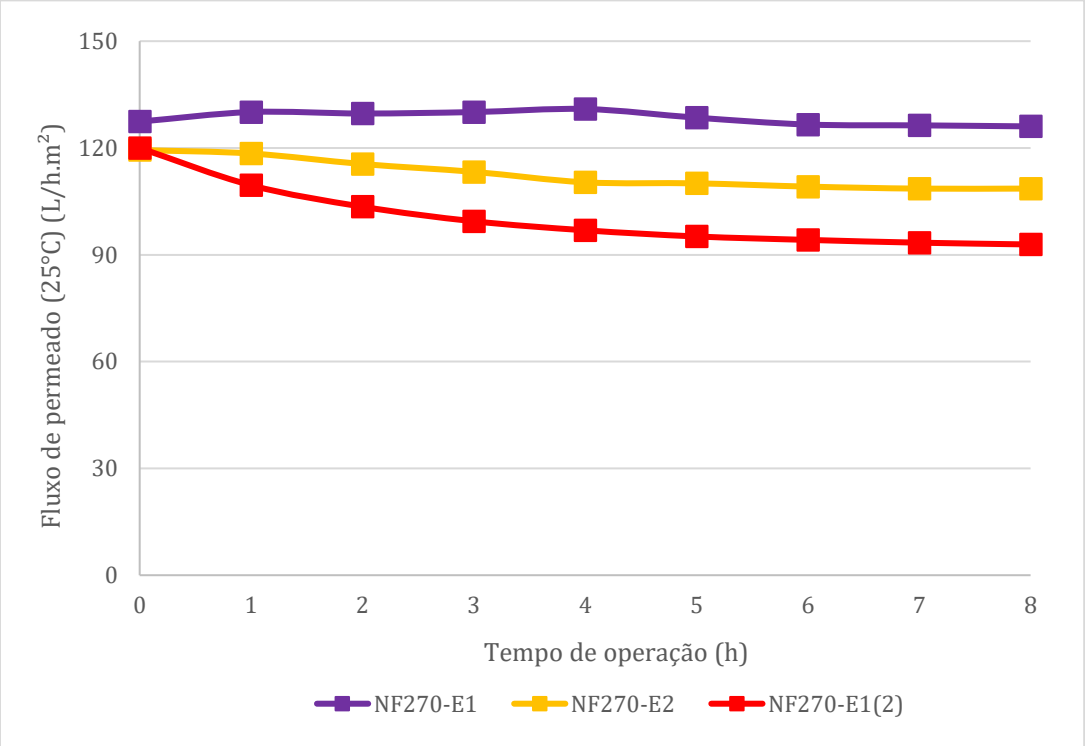
(c)

Figura 5.7 (continuação): Comportamento das pressões de alimentação (PA), concentrado (PC), permeado (PP) e transmembrana (PTM) ao longo dos experimentos (a) NF270-E1 (pH = 7,0) (b) NF270-E2 (pH = 10,0) e (c) NF270-E1(2) (pH = 7,0)

Não foi observada variação entre a pressão de alimentação inicial e final, assim como da PTM, durante o tempo de operação de cada experimento. Entre os experimentos houve pequena diferença na pressão de alimentação, visto que para NF270-E2 e NF270-E1(2) a pressão inicial foi de 8,0 e 8,1 bar, respectivamente, enquanto para NF270-E1 a pressão inicial foi de 7,9 bar.

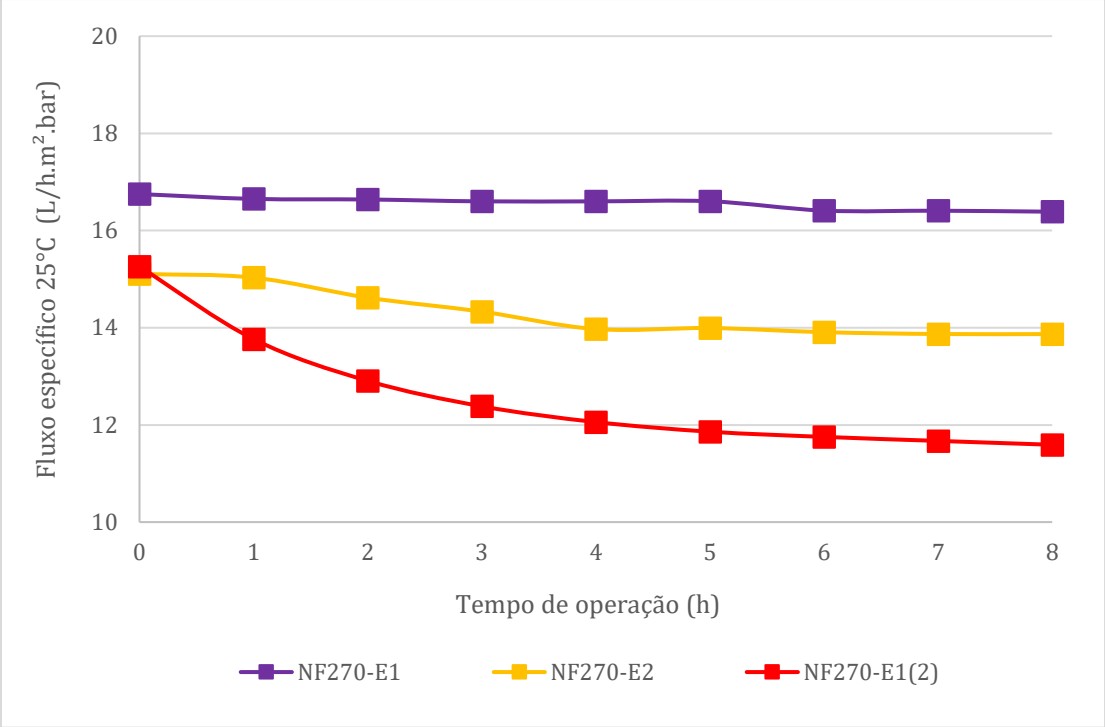
A Figura 5.8 (a) e (b) apresenta o comportamento do fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e o fluxo específico para os experimentos NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2), respectivamente. Em todos os experimentos se observou uma tendência inicial de redução e posterior estabilização no fluxo do permeado, efeito associado à obstrução da membrana ao longo do tempo de operação. Foi observada uma redução do fluxo de permeado de aproximadamente 2, 10 e 23% para os experimentos NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2), respectivamente.

Observa-se uma diferença significativa entre o fluxo de permeado e, consequentemente, do fluxo específico entre os experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2). Ambos foram operados sob as mesmas condições experimentais com exceção da pequena variação da pressão de operação (7,9 e 8,1 bar, respectivamente). Além disso, os ensaios de permeabilidade, que antecederam os experimentos, não reportaram variação significativa da permeabilidade hidráulica.



(a)

Figura 5.8: (a) Fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e (b) Fluxo específico dos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0), NF270-E2 (pH = 10,0)



(b)

Figura 5.8 (continuação): (a) Fluxo de permeado, normalizado a 25°C, e (b) Fluxo específico dos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0), NF270-E2 (pH = 10,0)

A Figura 5.9 apresenta os valores de recuperação ao longo dos experimentos NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2). A recuperação média para NF270-E1 foi de 94%, para NF270-E2 foi de 90% e para NF270-E1(2) foi de 97%. Assim como para os experimentos NF270-B1 e NF270-B2, a alta recuperação pode ser explicada pela montagem e operação do sistema, visto a instalação de um registro de contrapressão na saída da corrente de concentrado.

Em todos os experimentos houve uma tendência de estabilização da recuperação, ou seja, não foram identificadas incrustações significantes que pudessem reduzir o desempenho operacional e de produção da membrana.

A diferença de 7% de recuperação entre os experimentos está associada, tanto à diferença de pressão de alimentação, quanto a permeabilidade inicial da membrana. Maiores pressões de alimentação (8,1 e 8,2 bar) reportaram maiores taxas de recuperação. Além disso, os ensaios de permeabilidade que antecederam os experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) apontaram uma permeabilidade hidráulica da membrana de 15,53 e 15,51 L/h.m².bar, respectivamente, enquanto o ensaio que antecedeu o experimento NF270-E2 apontou uma permeabilidade hidráulica da membrana de 14,1 L/h.m².bar.

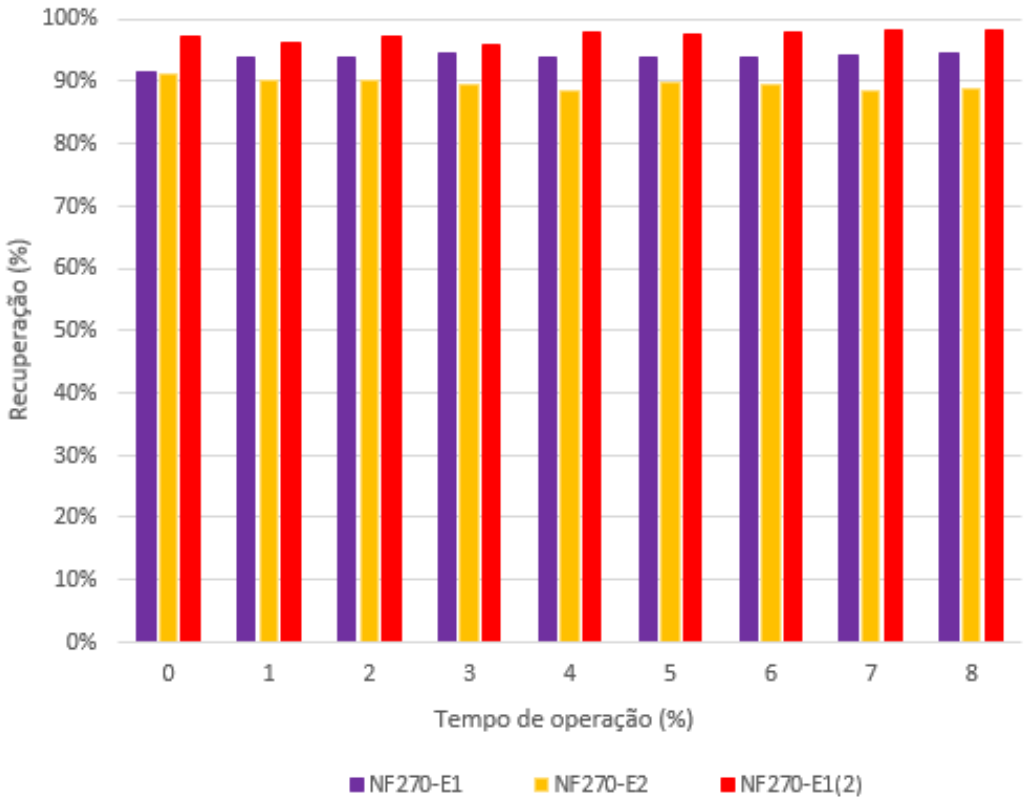


Figura 5.9: Recuperação dos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0), NF270-E2 (pH = 10,0)

5.5.2 Parâmetros físico-químicos

A Tabela 5.5 apresenta os valores registrados para pH, condutividade, UV 254nm e COT nas correntes de alimentação e permeado ao longo dos experimentos NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2), bem como a remoção para todos os parâmetros físico-químicos analisados.

Para UV 254 nm a maior remoção foi no experimento NF270-E1 (73 a 100%), enquanto nos experimentos NF270-E2 e NF270-E1(2) a remoção foi de 78 a 92% e 57 a 76%, respectivamente. Por se apresentar em valores tão baixos (0,000 a 0,104 cm^{-1}) essa diferença de remoção entre os experimentos pode não representar uma variação significativa em termos qualitativos da água produzida.

Com relação a remoção do COT, não se observou um padrão ou tendência de remoção, diferentemente do observado nos experimentos com AEI. Para os experimentos NF270-E1, NF270-E2 e NF270-E1(2), a matriz de água de alimentação foi enriquecida com o hormônio 17β-estradiol, a partir de uma solução estoque preparada com metanol e água. A adição do metanol à água elevou substancialmente a presença de carbono orgânico nas amostras (todas

apresentaram valores maiores que 60mg/L), descaracterizando e impossibilitando o objetivo de avaliar o impacto da adição do 17β -estradiol na quantidade de carbono na água.

Tabela 5.5: Valores de pH, Condutividade, UV 254 nm, COT e rejeição ao longo da operação de NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0); e NF270-E2 (pH = 10,0)

	Tempo (h)	NF270-E1 (pH = 7,0)			NF270-E2 (pH = 10,0)			NF270-E1(2) (pH = 7,0)		
		A	P	R	A	P	R	A	P	R
Condutividade µS/cm	0:30	100,8	81,8	19%	242	192,2	21%	108,9	94,6	13%
	1	101,7	81,2	20%	234	190	19%	109,5	94,3	14%
	1:30	101,4	82	19%	228	187,4	18%	109,3	93,5	14%
	2	101,6	81,5	20%	218	184,6	15%	109,8	93,5	15%
	3	102,3	82	20%	214	181,8	15%	109,1	92,8	15%
	4	101,6	84,2	17%	212	178,9	16%	110,1	92,6	16%
	6	102,4	82,9	19%	207	176,8	15%	109,1	92,1	16%
	8	102,4	83,7	18%	204	173,4	15%	110,2	92,8	16%
254 nm cm^{-1}	0:30	0,091	0,022	76%	0,092	0,007	92%	0,104	0,029	72%
	1	0,097	0,026	73%	0,095	0,009	91%	0,094	0,023	76%
	1:30	0,083	0,010	88%	0,097	0,009	91%	0,094	0,033	65%
	2	0,079	0,008	90%	0,085	0,01	88%	0,082	0,035	57%
	3	0,080	0,010	88%	0,095	0,013	86%	0,076	0,025	67%
	4	0,089	0,011	88%	0,077	0,012	84%	0,082	0,027	67%
	6	0,083	0,010	88%	0,098	0,021	79%	0,094	0,038	60%
	8	0,081	0,000	100%	0,096	0,021	78%	0,093	0,027	71%
COT mg/L	0:30	66,64	63	5%	76,86	68,4	11%	78,5	77,5	1%
	1	71,46	65,8	8%	71,07	63,2	11%	79,5	78,9	1%
	1:30	65,36	65,33	0%	69,5	74,6	-7%	75,2	79,7	-6%
	2	62,22	60,55	3%	65,87	68,4	-4%	75,3	75,5	0%
	3	69,86	61,24	12%	71,4	73,2	-3%	78,2	80	-2%
	4	65,81	64,11	3%	65,7	73	-11%	78,3	78,5	0%
	6	68,76	67,93	1%	64,7	66,99	-4%	82,8	75	9%
	8	77,4	66,92	14%	62,3	71,6	-15%	80,3	80,4	0%

A: Alimentação; P: Permeado; R: remoção

Tabela 5.5 (continuação): Valores de pH, Condutividade, UV 254 nm, COT e rejeição ao longo da operação de NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0); e NF270-E2 (pH = 10,0)

	Tempo (h)	NF270-E1 (pH = 7,0)			NF270-E2 (pH = 10,0)			NF270-E1(2) (pH = 7,0)		
		A	P	R	A	P	R	A	P	R
pH	0:30	7,0	7,1	1%	10,0	10,2	2%	7,0	6,7	4%
	1	7,1	7,2	1%	10,0	10,2	2%	7,0	6,7	4%
	1:30	7,1	7,2	1%	10,0	10,3	2%	7,0	6,7	4%
	2	7,1	7,2	1%	10,1	10,3	2%	6,8	6,7	1%
	3	7,0	7,1	1%	10,2	10,1	1%	6,8	6,7	1%
	4	7,2	7,2	0%	10,0	10,1	1%	6,8	6,7	1%
	6	7,2	7,3	1%	10,0	10,2	2%	6,7	6,7	0%
	8	7,2	7,3	1%	10,1	10,2	1%	6,7	6,7	0%

A: Alimentação; P: Permeado; R: remoção

Com relação à condutividade, para todos os experimentos, a remoção se manteve na faixa de 13 a 21%. Observou-se que, no experimento NF270-E2, o aumento do pH inicial para 10,5 elevou a condutividade da água em mais de 100%, quando comparado com o experimento NF270-E1 e NF270-E1(2). Além disso, houve uma redução de 17% na condutividade da água de alimentação ao longo do tempo no experimento NF270-E2, indicando uma retenção dos íons e sais nos poros da membrana, diferentemente dos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2), onde a condutividade da água de alimentação permaneceu constante.

Nos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2), o valor inicial do pH natural da matriz ultrafiltrada foi de 7,0. No experimento NF270-E2, observou-se que, o pH, ajustado inicialmente para 10,5, decaiu ao longo do tempo para valores próximos a 10,1. Essa queda no pH pode ter sido prejudicial para a transcorrência do experimento NF270-E2, visto que o objetivo de se atingir o pH 10,5 era superar o valor do pKa das moléculas de 17β-estradiol.

5.5.3 Rejeição do 17β -estradiol (E2)

A quantificação do 17β-estradiol foi realizada nos tempos de operação 0:30, 1h, 1h30, 2h, 3h, 4h, 6h, 8h, tanto na corrente de alimentação quanto na corrente de permeado dos experimentos NF270-E1 (pH = 6,5), NF270-E2 (pH = 10,5) e NF270-E1(2) (pH = 6,5). Os valores quantificados, assim como a rejeição absoluta e percentual, estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Quantificação, remoção absoluta e remoção percentual de E2 nos experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,0); e NF270-E2 (pH = 10,0)

Tempo	NF270-E1 (pH = 7,0)				NF270-E2 (pH = 10,0)				NF270-E1(2) (pH = 7,0)			
(h)	A	P	RA	R	A	P	RA	R	A	P	RA	R
0:30	34,0	26,6	7,4	21,8	29,1	24,9	4,1	14,3	38,0	35,0	3,0	7,9
1	29,9	27,9	2,0	6,7	28,7	25,7	3,0	10,5	37,5	32,0	5,5	14,8
1:30	35,4	31,1	4,2	12,0	30,3	25,7	4,6	15,2	36,5	29,2	7,2	19,9
2	36,5	34,7	1,8	5,1	25,4	21,0	4,4	17,3	36,0	32,0	4,0	11,1
3	32,5	23,8	8,6	26,6	36,	26,5	9,9	27,2	38,9	37,0	1,9	4,9
4	31,1	21,2	9,9	31,8	36,5	32,7	3,8	10,4	37,0	34,0	3,0	8,1
6	33,4	30,2	3,2	9,6	37,5	29,1	8,6	22,8	37,6	35,9	1,7	4,5
8	33,0	26,5	6,5	19,8	40,0	36,3	3,7	9,2	39,0	34,0	5,0	12,8
	Rejeição média (%)			16,7	Rejeição média (%)			15,9	Rejeição média (%)			10,5

A: Alimentação (µg/L); P: Permeado (µg/L); RA: rejeição absoluta (µg/L); R: rejeição percentual (%)

A rejeição média de E2 foi de 16,7% no NF270-E1, 15,9% no NF270-E2 e 10,5% no NF270-E1(2). Todos os experimentos foram conduzidos com a mesma matriz (permeado de UF) e pressão de operação (8 bar), alterando apenas os valores de pH (6,5 para NF270-E1 e NF270-E1(2); e 10,5 para NF270-E2).

Os valores de rejeição das amostras coletadas em 1h, 2h e 6h do experimento NF270-E1, em 1h, 4h e 8h do experimento NF270-E2 e em 3h e 6h do experimento NF270-E1(2) apresentam divergência dos outros valores de rejeição observados. Uma possibilidade é de que o método analítico empregado tenha resultado em valores não representativos. Ainda que a curva do método LC/MS-MS (Apêndice III) tenha retornado uma boa correlação linear (R^2 = 0,95 e R^2 = 0,98), durante as análises, foi observada uma diferença absoluta da concentração do 17β - estradiol entre as triplicatas das amostras.

A concentração inicial desejada para o contaminante era de 50 µg/L, sendo que o máximo valor observado foi de 40 µg/L para um único ponto de amostragem no experimento NF270-E2. O valor médio do contaminante na corrente de alimentação (Figura 5.13) foi de 33 µg/L para NF270-E1 e NF270-E2 e 37 µg/L para NF270-E1(2). Essa diferença da concentração inicial desejada e quantificada pode ter ocorrido pelas perdas durante a preparação da solução estoque,

pela volatilização do composto ao longo do tempo de mistura, o qual ocorria sempre 24h antes do início do experimento e/ou por variações volumétricas da água de estudo entre experimentos. Ainda assim, mesmo que abaixo do esperado, as concentrações iniciais se mantiveram na faixa de 33 a 37 µg/L, o que permite comparar os experimentos entre si.

A baixa rejeição do 17β-estradiol pode ser associada a alta recuperação. Ao forçar a passagem de água pela membrana, devido ao baixo fluxo de concentrado, pode ter ocorrido um aumento da concentração do soluto nas proximidades da superfície da membrana aumentando a resistência de escoamento do solvente e consequente remoção do contaminante. Chellam e Taylor (2001), Bellona *et al.* (2004), Schleicher (2013) e Aguiar (2015) observaram o comportamento inverso entre rejeição de soluto e recuperação do sistema, ou seja, elevadas recuperações têm efeito negativo sobre a rejeição.

McCallum et al. (2008) observaram, tanto para pH 6,5 quanto para o pH 10,5, uma rejeição de aproximadamente 95% para o composto E2, sob pressão de operação de 5 bar. Imbrogno (2021), compressão de operação variando de 4 a 19 bar, para pH natural, obteve rejeição de 40 a 70% para uma matriz de água deionizada enriquecida com E2. Schleicher (2013), sob pressão de operação de 8 bar, com pH 6,5, obteve rejeição média de 80% em água deionizada contendo o hormônio E2. Quando avaliado o pH 10,5, a rejeição foi levemente superior (entre 85 e 90%). Todos os estudos supracitados foram conduzidos com membrana NF270, em escala de bancada, com uma concentração inicial do hormônio de 100 µg/L, 100 ng/L e 200 ng/L, respectivamente.

Os resultados encontrados evidenciam a necessidade de se conduzir mais experimentos em escala piloto sob as mesmas condições operacionais empregadas para verificação dos resultados apresentados.

5.6 ANÁLISE DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NOS EXPERIMENTOS

A Figura 5.10 apresenta o comportamento do fluxo específico, normalizado a 25°C, para os experimentos NF270-B1, NF270-E1, NF270-E1(2) (pH = 7,0), NF270-B2 e NF270-E2 (pH = 10,0). Observou-se uma tendência de queda e estabilização no fluxo específico ao longo do tempo. Com relação à diferença entre os fluxos específicos iniciais, dois fatores podem ter sido determinantes: (i) variação da pressão de operação (menores pressões de operação resultaram em maiores fluxos específicos), e (ii) permeabilidade hidráulica da membrana (algumas

limpezas podem ter sido mais efetivas, reestabelecendo as características iniciais da membrana e mantendo o fluxo de permeado mais elevado).

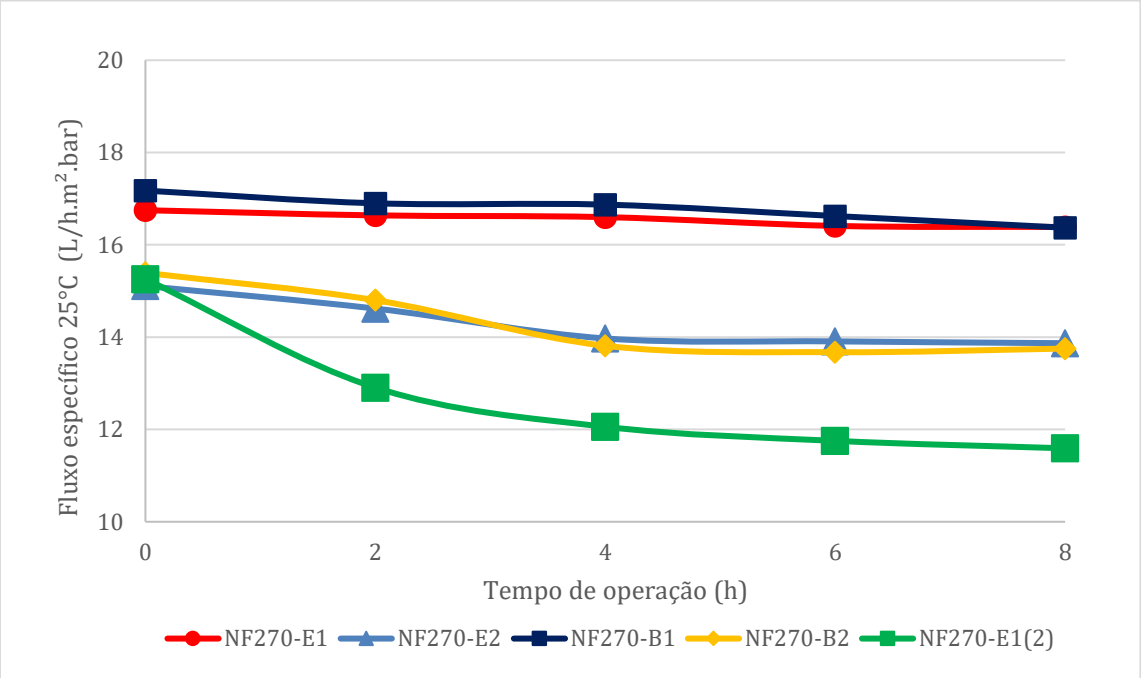


Figura 5.10: Comportamento do fluxo específico nos experimentos NF270-B1, NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,2; 7,0 e 7,0); NF270-B2 e NF270-E2 (pH = 10,3 e 10,0), normalizado a 25°C.

Quando comparado os experimentos NF270-B1 e NF270-E1, assim como NF270-B2 e NF270-E2, nota-se uma semelhança entre os fluxos específicos à 25°C. Tal fato pode estar relacionado a permeabilidade hidráulica da membrana. Para NF270-B1 e NF270-E1, a permeabilidade hidráulica foi de 15,5 e 15,8 L/h.m².bar, enquanto para NF270-B2 e NF270-E2 a permeabilidade hidráulica foi de 14,6 e 14,1 L/h.m².bar, respectivamente.

Com relação ao comportamento do fluxo ao longo do tempo de operação, também se observou uma semelhança entre os experimentos NF270-B1 e NF270-E1, assim como entre NF270-B2 e NF270-E2. Em todos os experimentos houve uma redução inicial do fluxo e após a 4° hora de operação uma posterior estabilização. Evidenciou-se que o enriquecimento da matriz de permeado de UF com 17β-estradiol não influenciou no comportamento do fluxo específico, uma vez que os experimentos sem adição do contaminante obtiveram comportamentos semelhantes.

As reduções dos fluxos específicos foram: NF270-B1 = 5%, NF270-E1 = 2%, NF270-B2 = 11% e NF270-E2 = 8%. Apesar dos experimentos com valor inicial de pH 10,5 apresentarem

maiores reduções de fluxo não é possível afirmar a influência desse parâmetro no comportamento do fluxo específico.

Cabe ressaltar que Yüksel *et al.* (2013) recomendaram que a membrana NF270 deve operar em pH com valores de 3 a 10. Sendo assim, deve-se avaliar o objetivo de operar o sistema com valor de pH 10,5, uma vez que este valor tende a deteriorar a membrana e reduzir sua vida útil. Entende-se que ao elevar o pH já ocorre uma dissociação das moléculas de 17β-estradiol, modificando os mecanismos de rejeição. Além disso, considerando aplicações em escala real, elevar o pH para valores próximos de 10,5 representa um desafio tanto para controle operacional, quanto para o custo elevado associado.

Observou-se uma diferença significativa entre o fluxo de permeado e, consequentemente, do fluxo específico entre os experimentos NF270-E1 e NF270-E1(2). Ambos foram operados sob as mesmas condições experimentais, enquanto os ensaios de permeabilidade que antecederam os experimentos, não reportaram variação significativa da permeabilidade hidráulica. Essa diferença pode estar associada a maior presença de matéria orgânica na água de alimentação do experimento NF270-E1(2). Foi observado um aumento da presença de algas no Lago Paranoá entre as incursões para coleta do permeado de UF, fenômeno associado ao início do período de chuva no Distrito Federal. Ainda que o processo de UF seja capaz de remover tais compostos, residuais de matéria orgânica algogênica podem ter transpassado pelas membranas.

Na Figura 5.11 apresentam-se as médias das recuperações obtidas para todos os experimentos NF270-B1, NF270-E1, NF270-E1(2) (pH = 7,0), NF270-B2 e NF270-E2 (pH = 10,0). As recuperações variaram de 82% a 98%, a depender das condições experimentais analisadas, valores estão muito acima dos relatados na literatura para membrana NF270.

Como a recuperação é definida pela razão entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação, a montagem e operação da IP-NF foi decisiva para essa alta recuperação. Com a instalação do registro de contrapressão, para ajuste e controle da pressão de operação, a saída do concentrado se encontrava praticamente fechada, elevando o fluxo da corrente de permeado, e consequentemente, a recuperação.

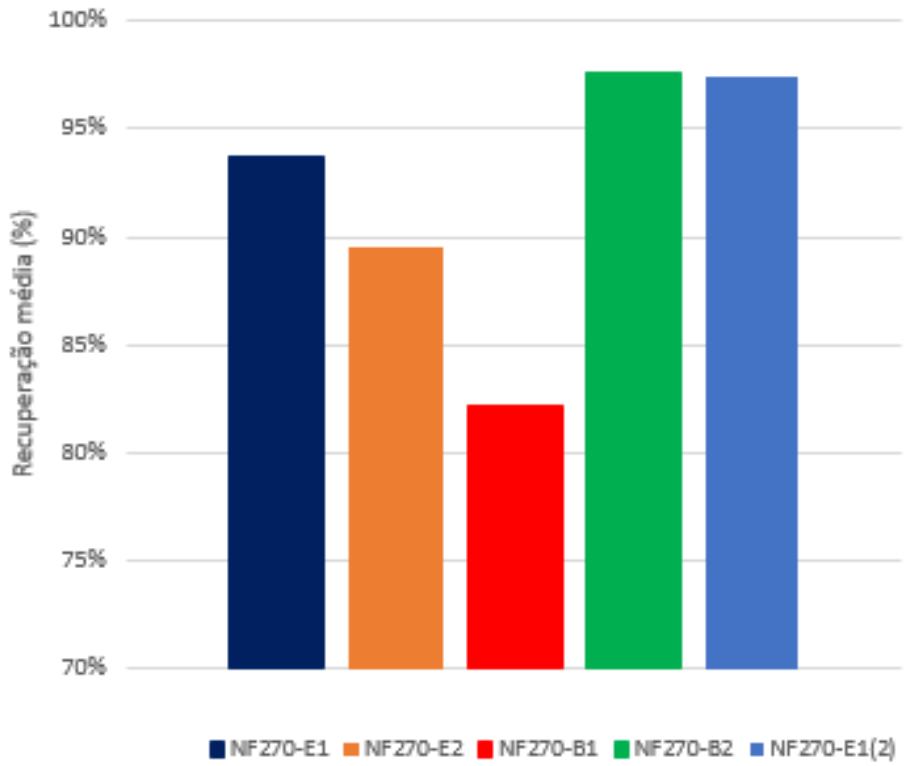


Figura 5.11: Médias das recuperações obtidas os experimentos NF270-B1, NF270-E1 e NF270-E1(2) (pH = 7,2; 7,0 e 7,0); NF270-B2 e NF270-E2 (pH = 10,3 e 10,0),

Bellona *et al.* (2004) e Scheliecher (2013) observaram uma relação entre elevadas recuperações e baixas rejeições de solutos, mostrando um comportamento inverso entre esses dois parâmetros. Considerando o presente trabalho, recuperações acima de 80% acarretaram rejeições inferiores a 20% para o 17β-estradiol. No experimento NF270-E1(2), o qual obteve recuperação média de 97% apresentou rejeição para o 17β-estradiol de apenas 10,5%.

Rodrigues (2018), para membrana NF270, utilizando como matriz água filtrada enriquecida com Bisfenol-A (BFA) e Cilindrospermopsina (CYN) obteve recuperação média de 45 e 50%, respectivamente. Quando utilizada água ultrafiltrada enriquecida com CYN a recuperação foi de 58%. Todos os experimentos operaram com pressão de alimentação de cerca de 8 bar, similiar ao desenvolvido neste estudo.

Gerin (2020), utilizando como matriz água ultrapura enriquecida com EE2 obteve recuperação média de 21%. Quando utilizada como matriz permeado de UF enriquecido com EE2 a recuperação foi de 24%. Todos os experimentos utilizaram a membrana NF270 e operaram com pressão de alimentação de cerca de 6 bar. Ao ajustar a pressão de alimentação para 8 bar, similar a avaliada neste estudo, também para membrana NF270, utilizando como matriz o

permeado de UF enriquecido com EE2, a recuperação se elevou para 32,9%, bem inferior aos 90% reportados durantes os experimentos realizados neste trabalho. Ainda assim, observou-se uma relação entre pressão de alimentação e recuperação. Experimentos com maiores pressões de alimentação (NF270-B2 e NF270-E1(2)) obtiveram maiores recuperações, assim como observado por Gerin (2020).

Barros (2022), utilizando como matriz o permeado da unidade de ultrafiltração da ETEBnorte enriquecido com Carbamazepina (CBZ) obteve, para membrana NF270 nova e usada, sob uma pressão de operação de 6 bar, uma recuperação de 24,2% e 22,8%, respectivamente.

A Tabela 5.7 resume todos os experimentos realizados, destacando-se a matriz empregada, o pH inicial, a pressão de alimentação (PA), o fluxo médio de permeado normalizado a 25°C, a variação da temperatura, a concentração de do 17β-estradiol média na alimentação e a rejeição média para cada experimento.

Tabela 5.7: Condições operacionais dos experimentos NF270-B1, NF270-E1, NF270-E1(2), NF270-B2 e NF270-E2 e respectivas rejeições.

Experimentos	Condições operacionais						
	Matriz	pH	PA (bar)	E2 (µg/L)	FP (L/h.m²)	ΔT (°C)	R (%)
NF270-B1	AEI	7,2	7,9	-	127,2	5,1	-
NF270-B2	AEI	10,3	8,1	-	113,4	5,1	-
NF270-E1	AEII	7,0	7,9	34	128,4	4,2	16,7
NF270-E2	AEII	10	8,0	29	112,6	5,1	15,9
NF270-E1(2)	AEII	7,0	8,1	38	100,5	4,7	10,5

PA: Pressão de alimentação; E2: concentração média de E2 na água de alimentação; FP: Fluxo médio de permeado; ΔT: variação da temperatura; R: rejeição de E2

Os resultados preliminares encontrados evidenciam a necessidade de se conduzir mais experimentos em escala piloto sob as mesmas condições operacionais empregadas para verificação dos resultados apresentados. O presente trabalho buscou avaliar a aplicabilidade do sistema de nanofiltração, em escala piloto, em função da rejeição e produção de permeado a partir da variação de alguns parâmetros operacionais.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho permitiu analisar o desempenho operacional e de eficiência de remoção de parâmetros físico-químicos e do hormônio natural, 17β-estradiol (E2), fazendo uso da membrana de nanofiltração NF270 em escala piloto, utilizando como água de estudo o permeado de UF da ETA Lago Norte. Durante os experimentos a pressão de operação foi mantida constante (cerca de 8 bar) e variou-se os valores iniciais de pH (NF270-B1, NF270-E1, NF270-E1(2) = 7,2, 7,0 e 7,0; e NF270-B2 e NF270-E2 = 10,3 e 10,0).

Na fase de montagem da IP-NF, com objetivo de facilitar sua operação, foram realizadas alterações na medição de vazão e pressão, substituindo os antigos rotâmetros e manômetros por medidores automáticos conectados ao sistema Arduino UNO, ao passo que o monitoramento de pressão e vazão ocorreu de forma contínua.

Dentro do escopo do trabalho, considerando as limitações observadas, a partir dos resultados obtidos, pode-se elencar as seguintes conclusões:

- A pressão de operação influenciou na produção de permeado. Quando comparado os experimentos operados com a mesma matriz de água de estudo, maiores valores de pressão de alimentação retornaram maiores fluxos de permeado.
- A rejeição de E2 obtida ao longo do tempo de operação variou de 5% a 31,8%. Com valores médios de remoção de 16,7% para NF270-E1, 15,9% para NF270-E2 e 10,5% para NF270-E1(2), em decorrência da elevada recuperação obtida.
- O fluxo específico se apresentou maior para a AEI (permeado de UF sem adição do E2) do que para a AEII (permeado de UF com a adição de E2), reforçando que a qualidade da matriz empregada tem influência no desempenho operacional da membrana.
- O valor de pH influenciou na rejeição do E2. Maiores valores de pH resultaram em uma rejeição média menor, diferentemente do esperado e reportado na literatura. Ainda que ajustado previamente, ao longo da operação não foi possível atingir o pH de 10,5, acima do pKa das moléculas de E2. Diante disso, não foi possível concluir sobre a influência das dissociações das moléculas de 17β-estradiol na rejeição pela membrana NF270.
- O valor de pH não pareceu influenciar na produção de permeado pela membrana.
- Para os experimentos operados com AEI, a membrana NF270 se mostrou eficaz na remoção de matéria orgânica, com rejeição entre 34 e 89% em função do valor do pH.

- Os sensores de vazão YF-S201 e os transdutores de pressão G1/4 1.2 Mpa apresentaram elevada confiabilidade nos dados monitorados e registrados, no intervalo de 1 segundo, ao longo dos experimentos.

Com base nos resultados obtidos apresentados e nas constatações e limitações que se deram a partir da realização deste trabalho, recomenda-se:

- Modificar a IP-NF: (i) reavaliando a forma de instalação da válvula de contrapressão, e consequentemente, o sistema de ajuste e controle da pressão de alimentação, e (ii) instalando um medidor de temperatura automático para acompanhar as variações de temperatura da água de alimentação ao longo do tempo de operação.
- Modificar a bomba de alimentação da IP-NF, considerando a necessidade de altas pressões e baixas vazões de alimentação, durante um longo período de operação.
- Realização de novos experimentos com AEII, com maior tempo de duração, valores de pH acima do pKa da molécula de 17β-estradiol e com pressão de operação de 8 bar, visando entender melhor o papel de dissociação do contaminante frente a taxa e mecanismos de rejeição.
- Realização de novos experimentos, com maior tempo de duração, pH natural e pH 10,5 com pressão de operação de 6 bar, visando entender melhor o papel da pressão de operação no fluxo de permeado, recuperação e mecanismos de obstrução.
- Que as medições dos parâmetros operacionais se iniciem nos primeiros 15 minutos de operação e possuam intervalos menores até o período de estabilização reportado na literatura (4 horas de duração).
- A melhor caracterização dos parâmetros físico-químicos da água de alimentação, a fim de compreender os compostos e moléculas presentes na água e suas possíveis interações com a superfície da membrana. Avaliar a relação entre o potencial zeta da membrana em função do pH, e consequentemente, os mecanismos de rejeição e formas de obstrução ao longo do tempo de operação
- Que seja avaliada uma nova forma de solubilização do contaminante durante o enriquecimento da água de estudo, visto que o metanol elevou substancialmente a presença de carbono orgânico na água, dificultando a interpretação do real impacto do 17β-estradiol na presença de matéria orgânica da água.
- Realização de estudo que aborde aspectos de consumo energético e custo, para verificação de aplicabilidade em escala real.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

Aptel, P., Buckley, C.A. (1996). "Categories of membrane operations" Water Treatment Processes. AWWARF, LdE, WRC, EUA, 2.1, 2-24.

Amorim, F.F. (2007). "Remoção dos Contaminantes Orgânicos β-estradiol e Saxitoxinas (STX, Neo-STX e dC-STX) por meio de Nanofiltração: Avaliação em Escala de Bancada." Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-109/07, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 133p.

APHA; AWWA. WEF (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22a Edição, AWWA, EUA.

ARDUINO. (2022). "Arduino store, 2022". Arduino Uno Rev3. Disponível em: https://store-usa.arduino.cc/products/arduino-uno-rev3?selectedStore=us. Acesso em: 20 de agosto de 2022

AWWA Manual. (2007). "Reverse Osmosis and Nanofiltration". 1a edição, *American Water Works Association*, EUA.

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

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.

Bitencourt, F.; Frighetto, R. T. S.; Queiroz, J. F.; Losekann, M. E.; Luiz, A. J. B.; Almeida, E. A.; Palhares, J. C. P. (2011). "Enzimas de biotransformação em tilápia (*Oreochromis niloticus*) exposta ao hormônio natural 17β-estradiol". *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento/ Embrapa Meio Ambiente*; 1° edição eletrônica; 32 p. 2011.

Bodzek, M. e Dudziak, M. (2006). “Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes”. *Desalination*, 198, 24-32.

BONTROLL. Bontroll.com. (2022). “Gravity: Sensor de pressão analógico para água (não submersível)”. Disponível em: https://www.botnroll.com/pt/forca-pressao-vibracao/2675-gravity-sensor-de-press-o-anal-gico-para-gua.html. Acesso em: 20 de agosto de 2022

Braeken, L.; Van der Bruggen, B. (2007) “Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds”. *Desalination* 240. 2009. p127 – 131.

Castro, C.M.B. (2002). “Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida”. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 7(1-2), 4-5.

Chellam, S. e Taylor, J. S. (2001). “Simplified analysis of contaminant rejection during ground and surface water nanofiltration under the information collection rule”. *Water Research*, 35, 2460-2474.

Comissão Europeia. (1999). “Community strategy for endocrine disrupter – a range of substances suspected of interfering with hormone systems of humans and wildlife.” *Comunication from the Commission to the Council and the European Parliament* – COM ,1999. 706 final.

Comissão Europeia (2007). “Community strategy for endocrine disrupter – a range of substances suspected of interfering with hormone systems of humans and wildlife” SEC (2007) 1372.

Di Bernardo, L., Dantas, A.B. (2005). “Métodos e Técnicas de Tratamento de Água”. v. 1, 2º Ed. 2005.

Diretiva (EU) 2020/2184 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2020 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano – texto relevante para efeitos do EEE. Jornal Oficial da União Europeia L435/1 de 23.12.2020

FILMTECTM. (2015a). “Formulário No - 609-00378-0811 *Membranes FILMTEC NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems*”. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_082d/0901b8038082d59b.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00378.pdf&fromPage=GetDoc>. Consultado em 10/03/2022.

FILMTEC™ (2015b). “Formulário No - 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>. Consultado em 10/03/2022.

Gerin, G. V. (2020) “Remoção de etinilestradiol por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de esgotos: estudo em escala piloto”. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2019.

Ghiselli, G., Jardim, W. (2007) “Interferentes endócrinos no ambiente.” *Química Nova*, 30, 659-706.

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.

Guyton, A.C. (1989). “Fisiologia Humana e Mecanismos das Doenças”. *Guanabara-Koogan*, Rio de Janeiro, Brasil, 572p.

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

Harzer, B.; Stipp, M.C.; Herrerias, T. (2015). “Avaliação da função hepática de peixes Rhamdia quelen expostos aos desreguladores endócrinos estriol e estrona”. *Revista Intertox-EcoAdvisor de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade*, v. 8, n. 1, p. 82-99, fev. 2015.

Hu, J.Y., Jin, X., Ong, S.L. (2007). “Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry”. *Journal of Membrane Science*, 302, 188-196.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010). “Pesquisa Nacional de Saneamento Básico” Rio de Janeiro. 2008.

Idarraga-Moraa, J.A., Ladnerb, D.A., Hussona, S.M (2017). “Thin-film composite membranes on polyester woven mesh with variable opening size for pressure-retarded osmosis”. Elsevier, 2017.

Imbrogno, A; Schafer, A.I. (2021). “Micropollutants breakthrough curve phenomena in nanofiltration: Impact of operational parameters”. *Separation and Purification Technology* 267. 2021. 118406.

Iorhemen, O.T., Hamza, R.A., Tay, J.H. (2016). “Membran Bioreactor (MBR) Technology for Wastewater Treatment and Reclamation: Membrane Fouling”. *MDPI, membranes*. 2016, 6, 33

Jackson, L., Felgenhauer, P., Klerks, P. (2019). ”Feminization, altered gonadal development, and liver damage in least killifish (Heterandria formosa) exposed to lublethal concentrations of 17α-ethinylestradiol” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 331-337.

Jin, X., Hu, J., Ong, S.L. (2006). “Influence of dissolved organic matter on estrone removal by NF membranes and the role of their structures”. *Water Research*, 41, 3077-3088.

Johnson, I. e Harvey, P. (2002). “Study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disrupter priority list of actions”. Comissão Europeia, 613p.

Laboratório Garagem, 2014. “Tutorial: Como utilizar o Sensor de Fluxo de Água - G 3/4 com Arduino”. Disponível em: https://labdegaragem.com/profiles/blogs/tutorial-como-utilizar-o-sensor-de-fluxo-de-agua. Acesso em: 20 de agosto de 2022

Lorenzon, C. S.; Lopes, L. G.; Amaral, L.A. (2007). “Estudo sobre a ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal”. XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. 2007.

Lupepsa, L.; Prizon, A.C; Cius, A.; Ranucci, L.; Lemos, L.Z.; Gazolla, C.B.; Barbieri, P.A.; Melo, R. F.; Oliva, J.H.; Carvalho, L.A.B.; Portela-Castro, A.L.B.P. (2017). “Avaliação do potencial genotóxico em espécimes Astyanax altiparanae (Pisces, Characidae) submetidos ao hormônio 17β- estradiol”. *Semina: Ciências Biológicas e da Saúde, Londrina*, v. 38, n. 1 - Supl 1, p. 103, maio/jun. 2017.

Martins, M.; Schleicher, A. (2017). “Efeito do ar no faturamento hidrométrico em ramais prediais de água”. *Programa de Iniciação científica* – Universidade de Brasília/2017

McCallum, E.A., Hyung, H., Do, T.A., Huan, C., Kim, J. (2008). “Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17β-estradiol by nanofiltration membranes” *Journal of Membrane Science*, 319, 38-43.

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, 2006. p335-379.

Montagner, C.C., Jardim, W. (2011). “Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)”. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 22, n. 8, 1452-1462.

MTR Inc. – Membrane Technology & Research Incorporation. “Frequently asked questions: How are Vapor Sep membranes packaged?”. Disponível em: <http://www.mtrinc.com/faq.html#Q6>. Consultado em 10/03/2022

Nascimento Júnior, Braz José et al. “Anatomia Humana - Sistemática Básica”. 1°. ed. *Universidade Federal do Vale do São Francisco* (UNIVASF) - Petrolina - Pernambuco: Mtl Hause, 2020. 228 p. E-book.

Nghiem, L.D., Schäfer, A.I. e Elimelech, M. (2004). “Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms.” *Environmental Science and Technology*, 38, 1888-1896. 2004.

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. 2007.

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. 2008.

Nghiem, L.D., Coleman, P.J., Espendiller, C. (2010). “Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration trace organic contaminants”. *Desalination*, 250, 682-687. 2010.

Nogueira, J. M. F. (2003). “Desreguladores Endócrinos: Efeitos Adversos e Estratégias para Monitorização dos Sistemas Aquáticos”. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 88, 56-71. 2003.

Peig, D.B. (2013) “Osmose Reversa – Fundamentos, Operação e Manutenção”. *Apresentação Fibria Aracruz* – Setembro/2013.

Pontelli, R. C. N. (2019). “Desreguladores endócrinos e síndrome do olho seco”. *Tese de Doutorado em Oftalmologia, Otorrinolaringologia e Cirurgia de Cabeça e Pescoço* - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019. 104 p.

Reis Filho, R.W., Luvizotto-Santos, R., Vieira, E.M. (2007). “Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos”. J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 2, n. 3, 2007, 283-288.

Rodrigues, A.M. (2018). “Avaliação em escala piloto do desempenho operacional e rejeição dos perturbadores endócrinos Bisfenol-A e cilindrospermopsina por membranas de nanofiltração”. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 143p.

Schafer, A.I., Nghien, L.D., e Waite, T.D. (2003). “Removal of the natural hormone estrona from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis.” *Environmental Science and Technology*, 37(1), 182-188.

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, 107 p.

Seeed Studios (2017). “Water Pressure Sensor G1/4 1.2Mpa - SKU 114991178.” Disponível em: <https://www.seeedstudio.com/Water-Pressure-Sensor-G1%2F4-1.2MPa-p-2887.html>. Acesso em: 20 de agosto de 2022.

Simões, C.P.P (2016). “Avaliação operacional e remoção de bisfenol-A no tratamento de água por diferentes tipos de membranas: avaliação em escala piloto.” *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 202p.

Todo Micro (2022). “Todo Micro – La tecnologia em tus manos. Caudalimetro Sensor Flujo 0.3 a 6L/min YF-S401”. Disponível em: <https://www.todomicro.com.ar/investigacion-desarrollo-y-prototipado/859-caudalimetro-sensor-flujo-03-a-6lmin-yf-s401-.html>. Acesso em: 20 de agosto de 2022

USEPA - United States Environmental Protection Agency. USEPA (2005). “Membrane filtration guidance manual”. *Office of Water. United States Environmental Protection Agency*. EPA 815-R-06-009. 2005.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. USEPA (2016). “Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination.” Disponível em: <https://www.epa.gov/ccl>. Acesso em 13 de agosto de 2022.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. (2011). “Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption”. *Environmental Pollution*, 159, 2011, 2929-2934.

Wei, X.; Zhang, Q.; Cao, S.; Xu, X.; Chen, Y.; Liu, L.; Yang, R.; Chen, J.; Lv, B. (2020). “Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and environmental estrogens (EEs) from water using positively charged hollow fiber nanofiltration membrane”. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020.

Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., Amy, G. (2009) “Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes.” *Water Research*, 43, 2009, 2349-2392.

Yoon, Y.; Westerhoff, P.; Yoon, J.; Snyder, S. A. (2004) “Removal of 17B-estradiol and flouranthene by nanofiltration and ultrafiltration”. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 130, No. 12, December 1, 2004.

Yüksel, S., Kabay, N., Yüksel, M. (2013). “Removal of bisphenol A (BFA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes”. *Journal of Hazardous Materials*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat>. Acesso em: 20 de maio de 2022.

APÊNCIDE I – PROGRAMAÇÃO DOS SENSORES E TRANSDUTORES DE VAZÃO/PRESSÃO DO ARDUINO

```
//Programa: Sensor de pressão com data logger

#include "RTClib.h"
#include <SD.h>

//Pino CS do cartao SD
int Pino_CS = 10;

//Pino do sensor de vazão
const int Output_Pin = 2;

volatile int  Pulse_Count;
float  LPM;
unsigned long Current_Time, Loop_Time;

RTC_DS1307 rtc;
File file;

void setup()
{
  Serial.begin(9600);
  Serial.println("Data logger com sensor de vazao e pressao");
  Serial.println();

  //Inicia o cartao SD
  Serial.println("Iniciando cartao SD...");
  if (!SD.begin(Pino_CS))
  {
    Serial.println("Falha na inicializacao do SD!");
    return;
  }
  Serial.println("Cartao SD iniciado. OK");
  Serial.println();

  //Verifica as condicoes do RTC
  if (! rtc.begin())
  {
    Serial.println("RTC nao encontrado!");
    while (1);
  }
  if (! rtc.isrunning())
  {
    Serial.println("RTC nao operante!");
    //A linha abaixo ajusta o RTC com a data e hora do momento da compilacao
    rtc.adjust(DateTime(F(__DATE__), F(__TIME__)));
    //A linha abaixo permite ajustar manualmente a data e hora do RTC
    //Formato: DateTime(ano, mes, dia, hora, minuto, segundo)
```

```
    //rtc.adjust(DateTime(2014, 1, 21, 3, 0, 0));
  }
  //Definicoes do sensor de vazão
    pinMode(Output_Pin, INPUT);
    Serial.println();
    attachInterrupt(0, Detect_Rising_Edge, RISING);
    Current_Time = millis();
    Loop_Time = Current_Time;
}
void loop(void)
{
  //Lê a tensão em formato digital e totaliza o número de pulsos da vazao, registrando com
data e hora no arquivo

  Current_Time = millis();
  if (Current_Time >= (Loop_Time + 1000))
  {
    Loop_Time = Current_Time;

    //Calcula a vazão do intervalo
    LPM = (Pulse_Count / 6.8);
    Pulse_Count = 0;

    //Lê a tensao na porta analogica do sensor de pressao
    unsigned int sensorVal=analogRead(A0);

    //Le as informacoes do RTC
    DateTime now = rtc.now();

    //Monitor serial com informacoes de data e hora

    Serial.print(now.day(), DEC); //IMPRIME NO MONITOR SERIAL O DIA
    Serial.print('/'); //IMPRIME O CARACTERE NO MONITOR SERIAL
    Serial.print(now.month(), DEC); //IMPRIME NO MONITOR SERIAL O MÊS
    Serial.print('/'); //IMPRIME O CARACTERE NO MONITOR SERIAL
    Serial.print(now.year(), DEC); //IMPRIME NO MONITOR SERIAL O ANO
    Serial.print(' ');
    Serial.print(now.hour() < 10 ? "0" : "");
    Serial.print(now.hour(), DEC);
    Serial.print(':');
    Serial.print(now.minute() < 10 ? "0" : "");
    Serial.print(now.minute(), DEC);
    Serial.print(':');
    Serial.print(now.second() < 10 ? "0" : "");
    Serial.print(now.second(), DEC);
    Serial.print(" ");
    Serial.print("Vazão: ");
    Serial.println(LPM);
    Serial.print(" ");
    Serial.print("Pressão: ");
```

```
    Serial.println(sensorVal);

    //Gravacao do cartao
      //Abre arquivo no SD para gravacao
      file = SD.open("teste.csv", FILE_WRITE);
        //Grava os dados no cartao SD
        file.print(now.day(), DEC);
        file.print('/');
        file.print(now.month(), DEC);
        file.print(";");
        file.print(now.hour(), DEC);
        file.print(':');
        file.print(now.minute(), DEC);
        file.print(':');
        file.print(now.second(), DEC);
        file.print(";");
        file.print(LPM,1);
        file.print(";");
        file.print(sensorVal);
        file.println();
      //Fecha arquivo
      file.close();
  }
}
    void Detect_Rising_Edge ()
{
  Pulse_Count++;
}
```

APÊNDICE II - DADOS DOS ENSAIOS DE PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

Tabela II.1 – Permeabilidade em água destilada antes do experimento NF270-B1

Pressão (bar)			PTM (bar)	Vazão média permeado(L/min)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25°C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado							
2	1,44	0,04	1,67	0,8	48,00	18,46	22,2	1,10	20,32
3	2,53	0,06	2,73	1,46	87,60	33,69	22,8	1,08	36,33
4	3,52	0,08	3,67	2,07	124,20	47,77	23,2	1,06	50,80
5	4,71	0,12	4,73	2,84	170,40	65,54	24,7	1,01	66,21
6	5,87	0,15	5,80	3,64	218,40	84,00	24,9	1,00	84,29
7	7,04	0,19	6,84	4,48	268,80	103,38	25,4	0,99	102,16
8	7,93	0,23	7,64	4,92	295,20	113,54	25,6	0,98	111,54

Figura II.1 – Pressão Transmembrana x Fluxo de permeado (normalizado a 25°C) antes do experimento NF270-B1

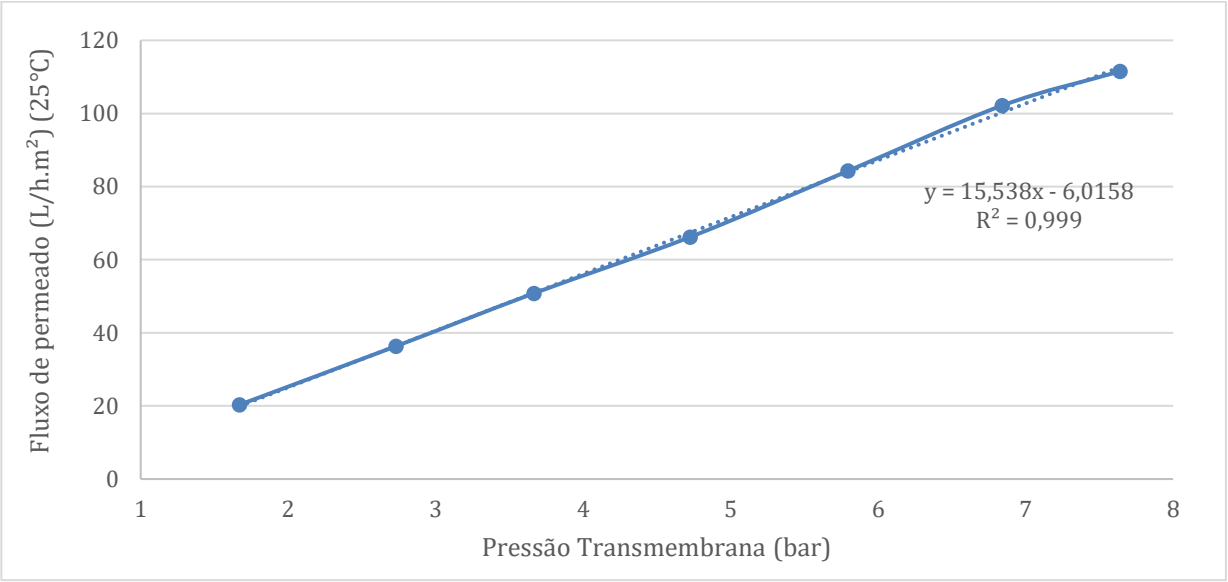


Tabela II.2 – Permeabilidade em água destilada antes do experimento NF270-E1

Pressão (bar)			PTM (bar)	Vazão média permeado(L/min)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25°C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado							
2	1,43	0,04	1,65	1,13	67,85	26,09	23,8	1,04	27,19
3	2,41	0,07	2,60	1,85	110,81	42,62	24,2	1,03	43,80
4	3,65	0,10	3,74	2,69	161,59	62,15	24,9	1,00	62,36
5	4,83	0,13	4,82	3,48	208,97	80,37	25,2	0,99	79,90
6	5,87	0,18	5,77	4,21	252,41	97,08	25,5	0,99	95,65
7	7,03	0,22	6,79	5,01	300,39	115,53	26	0,97	112,16
8	7,89	0,25	7,57	5,36	321,37	123,60	26,4	0,96	118,59

Figura II.2 – Pressão Transmembrana x Fluxo de permeado (normalizado a 25°C) antes do experimento NF270-E1

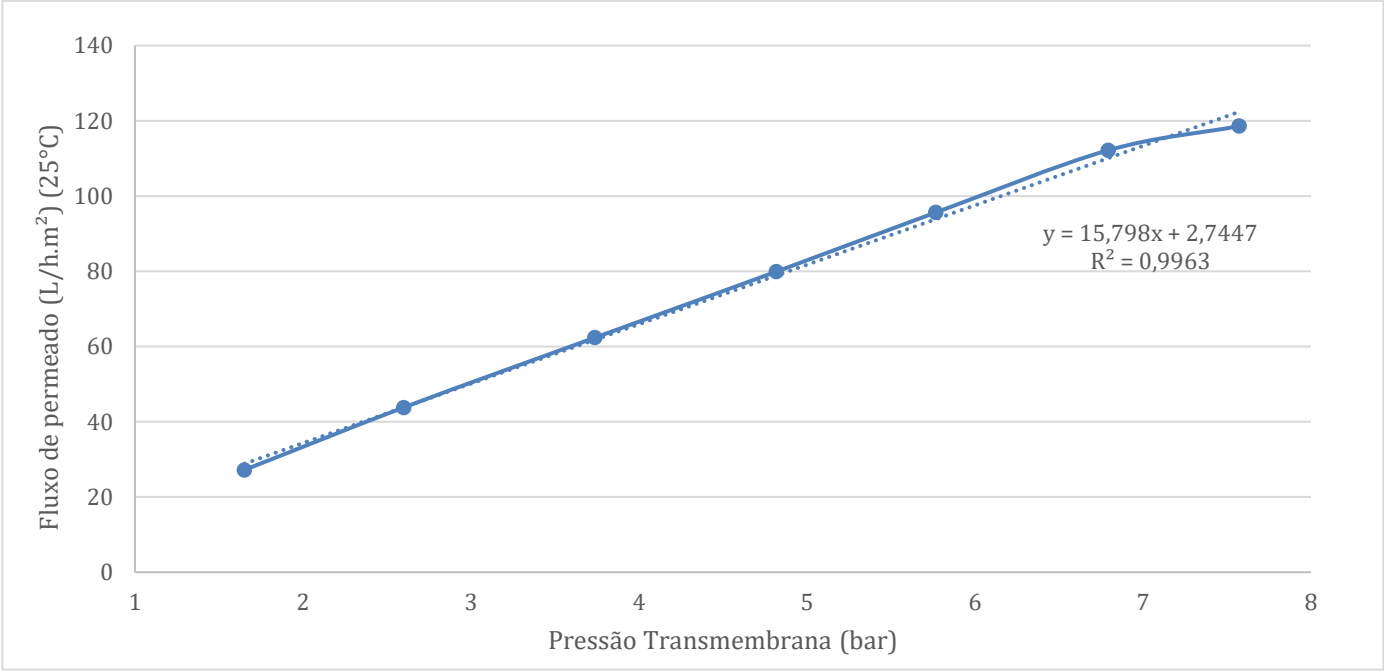


Tabela II.3 – Permeabilidade em água destilada antes do experimento NF270-B2

Pressão (bar)			PTM (bar)	Vazão média permeado(L/min)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25°C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado							
2,0	1,6	0,02	1,76	0,8	45,92	17,66	22,2	1,10	19,44
3,0	2,7	0,04	2,80	1,5	90,24	34,71	23	1,07	37,17
4,0	3,8	0,07	3,82	2,1	125,05	48,10	23,7	1,05	50,28
5,1	5,0	0,11	4,92	2,9	172,00	66,15	24,1	1,03	68,22
6,0	6,0	0,14	5,83	3,5	207,83	79,94	24,7	1,01	80,76
7,0	7,1	0,18	6,83	4,3	257,18	98,91	25,6	0,98	97,17
7,4	7,6	0,20	7,31	4,4	264,20	101,62	26	0,97	98,65

Figura II.3 – Pressão Transmembrana x Fluxo de permeado (normalizado a 25°C) antes do experimento NF270-B2

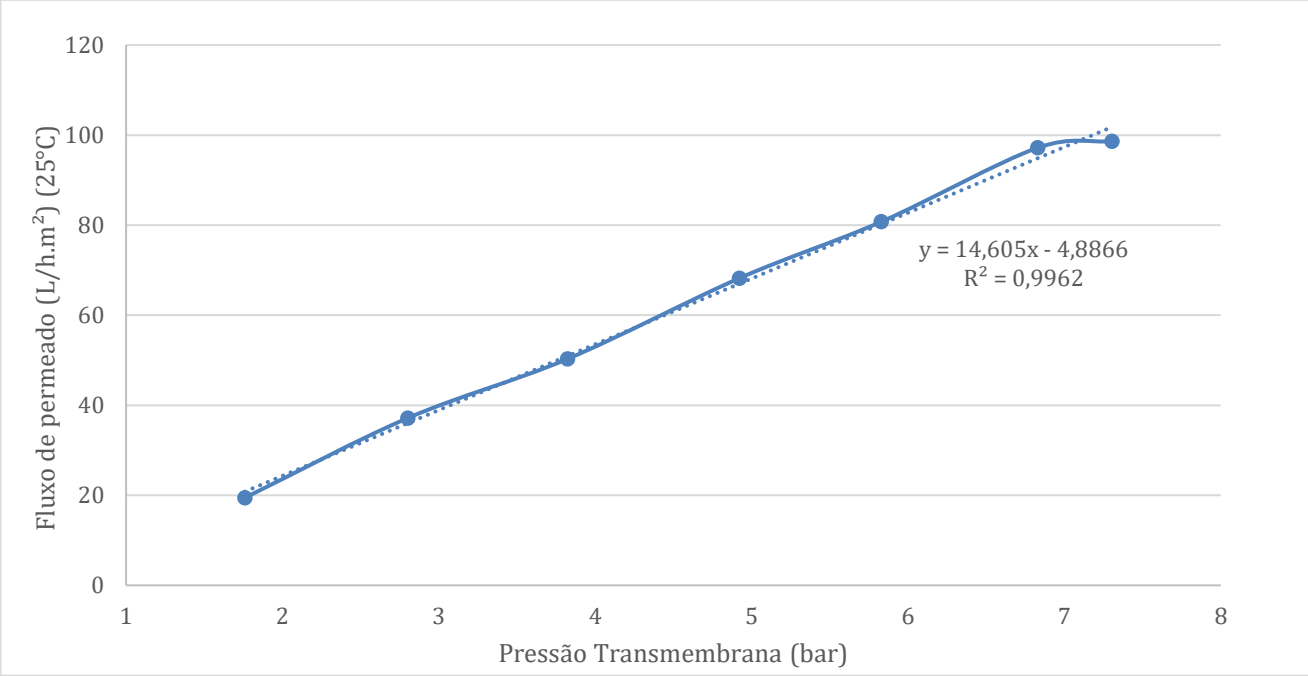


Tabela II.4 – Permeabilidade em água destilada antes do experimento NF270-E2

Pressão (bar)			PTM (bar)	Vazão média permeado(L/min)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25°C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado							
2,0	1,4	0,02	1,65	1,2	70,57	27,14	25,8	0,98	26,50
2,9	2,6	0,04	2,70	1,9	111,83	43,01	26,2	0,97	41,51
4,0	3,8	0,08	3,82	2,6	153,10	58,88	26,8	0,95	55,83
4,9	4,7	0,13	4,67	3,2	189,27	72,80	27,4	0,93	67,82
5,9	5,9	0,19	5,70	4,0	239,00	91,92	27,7	0,92	84,89
6,9	7,0	0,27	6,69	4,7	283,80	109,15	28,2	0,91	99,35
7,3	7,5	0,29	7,10	4,9	292,50	112,50	28,6	0,90	101,21

Figura II.4 – Pressão Transmembrana x Fluxo de permeado (normalizado a 25°C) antes do experimento NF270-E2

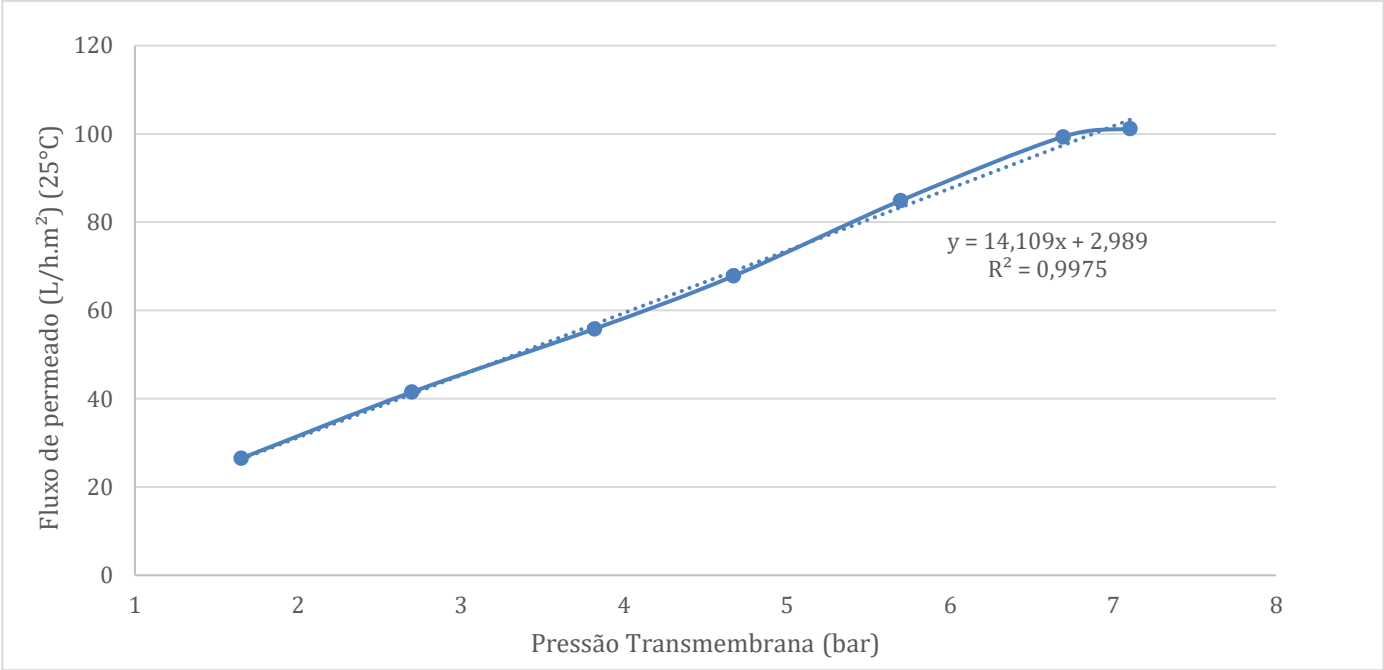
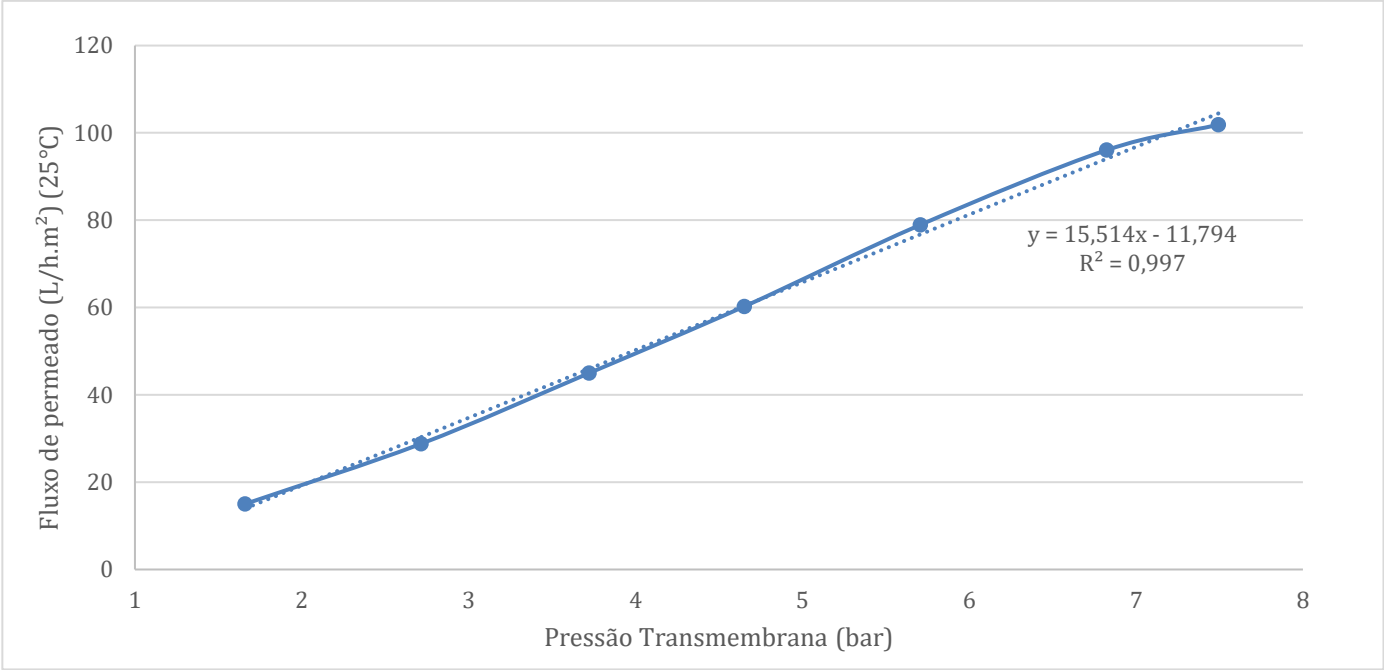


Tabela II.5 – Permeabilidade em água destilada antes do experimento NF270-E1(2)

Pressão (bar)			PTM (bar)	Vazão média permeado(L/min)	Vazão (L/h)	Jp (L/h.m²)	T (°C)	FCT	Jp (25°C) (L/h.m²)
Alimentação	Concentrado	Permeado							
2,0	1,4	0,03	1,66	0,7	40,67	15,64	26,4	0,96	15,01
3,0	2,6	0,08	2,71	1,3	78,71	30,27	26,7	0,95	28,79
4,0	3,7	0,13	3,72	2,1	125,18	48,15	27,3	0,93	44,99
4,9	4,7	0,14	4,65	2,8	169,15	65,06	27,6	0,93	60,26
5,9	5,9	0,21	5,71	3,7	224,25	86,25	28	0,92	78,96
7,0	7,1	0,23	6,82	4,6	274,41	105,54	28,2	0,91	96,06
7,6	7,8	0,22	7,49	4,9	293,53	112,90	28,5	0,90	101,86

Figura II.5 – Pressão Transmembrana x Fluxo de permeado (normalizado a 25°C) antes do experimento NF270-E1(2)



APÊNDICE III – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PADRÃO DE E2

Figura III.1 – Curva de calibração LC-MS/MS para os experimentos NF270-E1 e NF270-E2

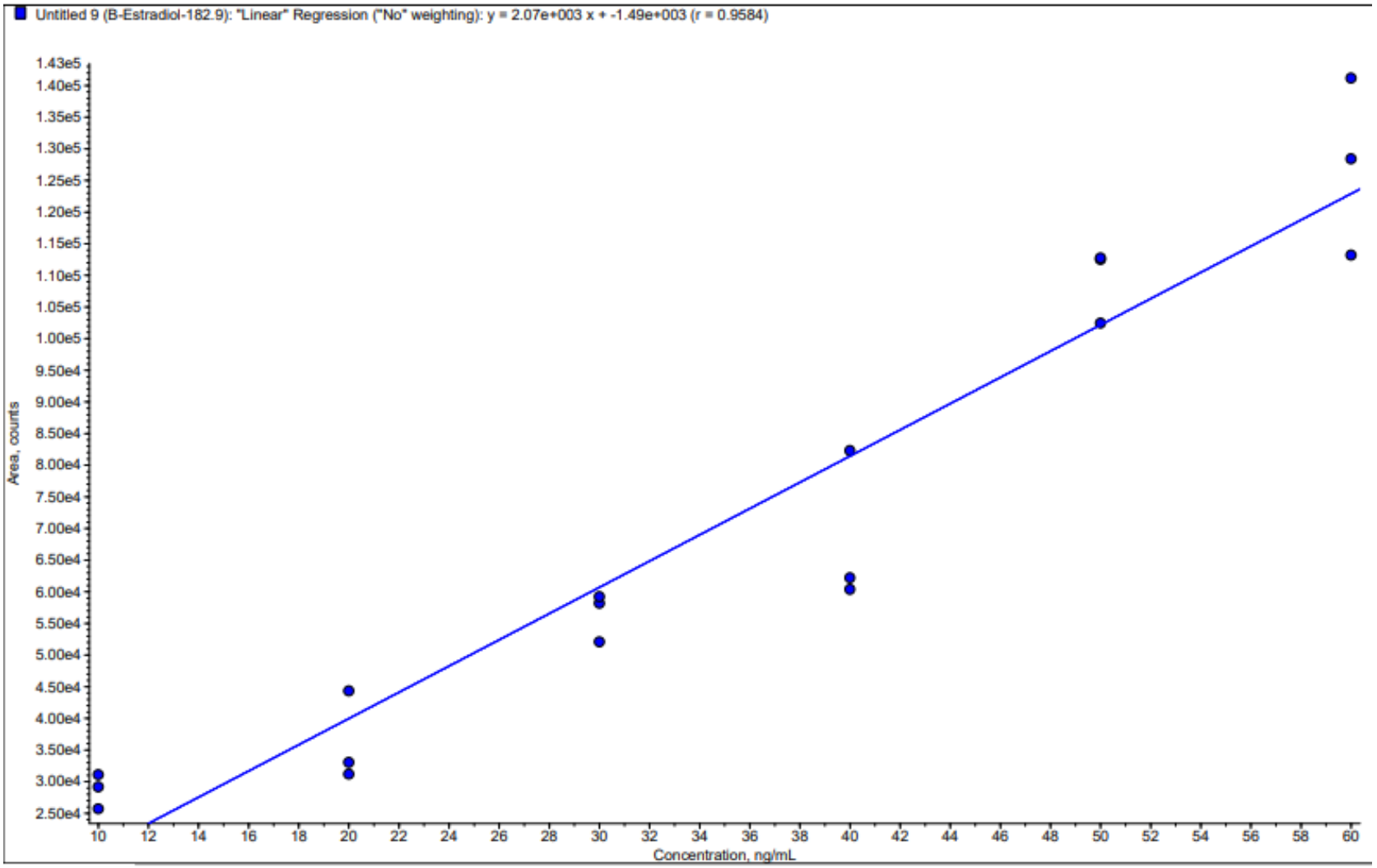


Figura III.12 – Curva de calibração LC-MS/MS para o experimento NF270-E1(2)

