

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO DE RECICLAGEM DE MATERIAIS –
LACOR

AValiação DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DO FÁRMACO
ATENOLOL

ELISA VERIDIANI SOARES

PORTO ALEGRE, 2019

ELISA VERIDIANI SOARES
Engenheira Ambiental

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DO FÁRMACO
ATENOLOL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre, fevereiro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Coordenador Substituto: Afonso Reguly

ELISA VERIDIANI SOARES

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DO FÁRMACO
ATENOL

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes

Banca examinadora:

Examinador(a): Dr. Alexandre Giacobbo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Examinador(a): Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
Universidade FEEVALE

Examinador(a): Dr.^a. Tatiane Benvenuti
Universidade Estadual de Santa Cruz - BA

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pela força e coragem para seguir em frente.

Aos meus pais Zilmar e Margarete que não mediram esforços para que pudesse seguir nesta jornada.

À Dona Blondina, por ter me acolhido em sua casa como uma segunda mãe, mesmo sem me conhecer, e por ter deixado menos difícil o tempo longe da família.

Ao amado Venicio, mesmo distante, por todo o incentivo, amor e palavras de conforto nos momentos mais difíceis, não me deixando desistir.

À vizinha e amiga Cristiana por me acompanhar nos finais de semana e feriados na realização dos experimentos;

À minha orientadora Andréa pela orientação, acolhimento e confiança;

Aos colegas Alexandre e Dalva pela ajuda em todas as etapas deste trabalho

À amiga e colega Júlia, por me fazer acreditar que este sonho fosse possível.

A todos os colegas da “sala 105”.

A todos os colegas do LACOR.

A todos os professores do LACOR, pelos conhecimentos repassados.

A todos os funcionários do LACOR, pela ajuda e amizade.

A secretaria do PPG3M, pelo atendimento e solicitude.

RESUMO

A presença de fármacos no meio ambiente tem sido reportada em inúmeros estudos no mundo todo, contudo, suas consequências ao ecossistema ainda são pouco conhecidas. Evitar que tais poluentes cheguem ao meio ambiente é um dos desafios atuais. Nesse viés, o presente estudo tem por objetivo avaliar o processo de nanofiltração em diferentes condições de operação, a fim de verificar sua eficiência na remoção do fármaco Atenolol. Para isto, foram utilizadas duas membranas comerciais de nanofiltração de folha plana (NF 90 e NF 270), com área útil de 14,5 cm². Os ensaios foram realizados em escala de bancada, sendo divididos em duas etapas: primeiramente o comportamento do processo em três diferentes velocidades tangenciais de alimentação (0,96; 0,48 e 0,24 m s⁻¹) foi avaliado e a polarização por concentração foi estimada nessas velocidades. Na segunda etapa, foi avaliado o comportamento do processo em diferentes faixas de pH. Os resultados obtidos demonstram que as condições de operação têm importante influência sobre o processo e que a nanofiltração apresentou-se como um excelente recurso para a remoção do fármaco Atenolol, com taxas de remoção acima de 90% em pH ácido, e taxas de remoção acima de 85% em pH neutro. Portanto, os resultados mostram que a nanofiltração é uma tecnologia capaz de reter o fármaco Atenolol, com altos valores de rejeição.

ABSTRACT

The presence of drugs in the environment has been worldwide reported in studies, although, their consequences to the ecosystem are still not well known. Prevent these pollutants from reaching the environment is a challenge. Thus, the present study aims to evaluate the nanofiltration process in different operating conditions in order to verify its efficiency in the removal of the Atenolol drug. For this, two commercial flat sheet nanofiltration membranes were used (NF 90 and NF 270), with useful area of 14.5 cm^2 . Assays were carried out in bench scale, and were divided into two steps: first, the behavior of the process was assessed in three different cross-flow velocities (0.96 ; 0.48 e 0.24 m s^{-1}) and concentration polarization was evaluated at these velocities. In the second stage, the behavior of the process in different pH ranges was evaluated. The results obtained show that the operating conditions have an important influence on the process. In addition, the nanofiltration presents an excellent resource for the removal of the drug Atenolol, with removals rate above 90% at acid pH, and removals rate above 85% at neutral pH. Therefore, the results show that nanofiltration is a technology capable of retaining the drug Atenolol, with high rejection values.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	16
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Poluentes orgânicos de preocupação emergente (POPE)	19
3.1.1 Betabloqueadores no controle da hipertensão	20
3.1.2 Atenolol.....	22
3.2 Fármacos no meio ambiente	23
3.3 Efluentes da indústria farmacêutica	26
3.4 Presença de fármacos no esgoto doméstico	27
3.5 Técnicas de tratamento de efluentes (domésticos e industriais) que visam à remoção de fármacos.....	29
3.6 Processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz	30
3.6.1 Morfologia das membranas	33
3.6.2 Módulos de filtração.....	34
3.7 Nanofiltração.....	39
3.7.1 Parâmetros operacionais na nanofiltração.....	39
3.7.2 Avaliação do processo: permeabilidade e rejeição.	41
3.7.3 Polarização por concentração.....	43
3.7.4 Modelo do filme	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Reagentes	47
4.2 Solução de Atenolol.....	47
4.3 Membranas.....	48
4.4 Equipamento de nanofiltração	49

4.5 Experimentos de nanofiltração	51
4.6 Limpeza do sistema.....	54
4.7 Determinações analíticas	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 Caracterização das membranas: permeabilidade hidráulica e rejeições a sais.....	58
5.2 Permeabilidades às soluções nas diferentes velocidades axiais.....	59
5.3 Coeficiente de transferência de massa e concentração de soluto sobre a membrana (C_{Am})	63
5.4 Rejeições nas diferentes velocidades axiais de alimentação.....	70
5.5 Parâmetros avaliados nas diferentes velocidades axiais de alimentação.....	74
5.6 Avaliação da influência do pH da solução.....	79
5.7 Variação do pH inicial: Parâmetros avaliados	93
5.8 Análises morfológicas das membranas	103
6 CONCLUSÕES.....	108
7 TRABALHOS FUTUROS	110
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS SAIS UTILIZADOS	122
ANEXO B – RESULTADOS DOS PARÂMETROS OBTIDOS NA SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura química do Atenolol.....	22
Figura 2 Ilustração do processo de separação por membranas (PSM).....	31
Figura 3 Classificação morfológica das membranas.....	33
Figura 4 Módulo de pratos planos.....	36
Figura 5 Módulo tubular.....	37
Figura 6 Módulo em Espiral.....	38
Figura 7 Módulo de Fibras ocas.....	38
Figura 8 Determinação da permeabilidade através da relação entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana.....	42
Figura 9 Modelo esquemático da polarização por concentração.....	44
Figura 10 Modelo esquemático do equipamento de nanofiltração.....	49
Figura 11 Células de permeação compostas por 3 partes: (a) câmara pressurizada, entrada da alimentação, (b) suporte da membrana em aço poroso e (c) saída do permeado.....	50
Figura 12 Diagrama das etapas desenvolvidas no trabalho.....	53
Figura 13 Curva de calibração para a determinação da concentração de Atenolol através da Abs. 226 nm.....	56
Figura 14 Permeabilidade hidráulica das membranas NF 90 (a), NF 90 (b) e NF 270.....	58
Figura 15 Permeabilidade hidráulica e permeabilidade à solução para a NF 90(a), nas diferentes velocidades axial de circulação. Concentração de 10 mg L ⁻¹ (a) e 20 mg L ⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C.....	61
Figura 16 Permeabilidade hidráulica e permeabilidade à solução para a NF 270, nas diferentes velocidades axiais de circulação. Concentração de 10 mg L ⁻¹ (a) e 20 mg L ⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C.....	62
Figura 17 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 270, concentração de Atenolol de 10 mg L ⁻¹	64
Figura 18 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 90(a), concentração de Atenolol de 10 mg L ⁻¹	64
Figura 19 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 270, concentração de Atenolol de 20 mg L ⁻¹	65
Figura 20 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 90(a), concentração de Atenolol de 20 mg L ⁻¹	65
Figura 21 Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 10 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.....	71

Figura 22 .Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 20 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.	71
Figura 23 Porcentagem de rejeição da NF 270, nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 10 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.	73
Figura 24 Porcentagem de rejeição da NF 270, nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 20 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.	74
Figura 25 Diagrama de especiação do fármaco Atenolol. A figura 22 possui conteúdo publicado licenciado por Water Research sob licença nº 4394470923854 (Azais <i>et al.</i> ,2016)80	80
Figura 26 Permeabilidade hidráulica e permeabilidades à solução da NF 90(a), nos diferentes pHs em estudo para a concentração de 10 mg L ⁻¹ (a) e 20 mg L ⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C	82
Figura 27 Permeabilidade hidráulica e permeabilidades à solução da NF 90(b), nos diferentes pHs em estudo para a concentração de 10 mg L ⁻¹ (a) e 20 mg L ⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C.	83
Figura 28 Permeabilidade hidráulica e permeabilidades à solução da NF 270, nos diferentes pHs em estudo para a concentração de 10 mg L ⁻¹ (a) e 20 mg L ⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C.	85
Figura 29 Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 10 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C	87
Figura 30 Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 20 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C	87
Figura 31 Porcentagem de rejeição da NF 90(b), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 10 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.	88
Figura 32 Porcentagem de rejeição da NF 90(b), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 20 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.	88
Figura 33 Ponto isoelétrico para as membranas NF 90 e NF 270, pKa do Atenolol e pHs avaliados	90
Figura 34 Porcentagem de rejeição da NF 270, nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 10 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.	92
Figura 35 Porcentagem de rejeição da NF 270, nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 20 mg L ⁻¹ . Temperatura controlada de 25±1°C.	92
Figura 36 pH do permeado da NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.	93
Figura 37 pH do permeado da NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.	94
Figura 38 pH do permeado da NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH.	94

Figura 39 Porcentagem de remoção da condutividade do permeado da NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.....	96
Figura 40 Porcentagem de remoção da condutividade do permeado da NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.....	97
Figura 41 Porcentagem de remoção da condutividade do permeado da NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial	97
Figura 42 Porcentagem de remoção de COT do permeado para a NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.	98
Figura 43 Porcentagem de remoção de COT do permeado para a NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.	99
Figura 44 Porcentagem de remoção de COT do permeado para a NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.	99
Figura 45 Concentração de Atenolol do permeado para a NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.....	100
Figura 46 Concentração de Atenolol do permeado para a NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.....	101
Figura 47 Concentração de Atenolol do permeado para a NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.....	101
Figura 48 Membrana NF 90(a) depois de realizados todos os ensaios de permeação.	103
Figura 49 Espectros FT-IR/HATR obtidos para a NF 90 virgem e para a NF 90(a) após todos os ensaios de permeação.....	104
Figura 50 TGA e DTGA da membrana NF90 virgem e membrana NF 90(a) após todos os ensaios de permeação	105
Figura 51 Imagens do MEV (a) NF90 virgem aumento de 500x (b) NF 90(a) usada aumento de 500x (c) NF 90 virgem aumento de 5000x (d) NF 90(a) usada aumento de 5000x.	106
Figura 52 Curva de calibração da concentração de NaCl vs condutividade. Solução mãe: 2 g L ⁻¹	122
Figura 53 Curva de calibração da concentração de Na ₂ SO ₄ vs condutividade. Solução mãe: 2 g L ⁻¹	123
Figura 54 Curva de calibração da concentração de MgCl ₂ vs condutividade. Solução mãe: 2 g L ⁻¹	123
Figura 55 Curva de calibração da concentração de MgSO ₄ vs condutividade. Solução mãe: 2 g L ⁻¹	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Presença de Fármacos no esgoto doméstico em estações de tratamento de esgoto doméstico de diversos países.....	28
Tabela 2. Concentração máxima de Atenolol detectada na entrada de estações de tratamento de esgoto em diferentes países.....	29
Tabela 3. Características dos processos de separação por membranas comerciais.	32
Tabela 4 Características dos módulos de filtração utilizados industrialmente.	35
Tabela 5 Características das membranas em estudo.....	48
Tabela 6 Porcentagem de rejeição a sais.	59
Tabela 7 Coeficiente de transferência de massa (k) obtido para a NF 90(a) e NF 270 para as três velocidades axiais de alimentação avaliadas, concentração de Atenolol de 10 mg L ⁻¹	66
Tabela 8 Coeficiente de transferência de massa (k) obtido para a NF 90(a) e NF 270 para as três velocidades axiais de alimentação avaliadas, concentração de Atenolol de 20 mg L ⁻¹	66
Tabela 9 Avaliação da polarização por concentração para o fármaco de Atenolol em três velocidades axiais de alimentação e quatro pressões para as membranas NF 270 e NF90(a) concentração inicial de Atenolol de 10 mg L ⁻¹	67
Tabela 10 Avaliação da polarização por concentração para o fármaco de Atenolol em três velocidades axiais de alimentação e quatro pressões para as membranas NF 270 e NF90(a) concentração inicial de Atenolol de 20 mg L ⁻¹	68
Tabela 11 Condutividade do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270.	75
Tabela 12 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270....	76
Tabela 13 Carbono Orgânico Total (COT) do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270.	77
Tabela 14 Concentração de Atenolol do permeado (em mg L ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270.	78
Tabela 15 Pontos isoelétricos das membranas em estudo	80
Tabela 16 Resultado do EDS para a membrana virgem e a membrana usada NF 90(a).....	107
Tabela 17 Condutividade do permeado (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).....	125
Tabela 18 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).....	125

Tabela 19 Carbono orgânico total (COT) do permeado (em mg C L ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).	125
Tabela 20 Concentração de Atenolol no permeado (em mg L ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).	126
Tabela 21 Condutividade do permeado (em μS cm ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).	126
Tabela 22 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).	126
Tabela 23 Carbono orgânico total (COT) do permeado (em mg C L ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).	127
Tabela 24 Concentração de Atenolol no permeado (em mg L ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).	127
Tabela 25 Condutividade do permeado (em μS cm ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.	127
Tabela 26 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.	128
Tabela 27 Carbono orgânico total (COT) do permeado (em mg C L ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.	128
Tabela 28 Concentração de Atenolol no permeado (em mg L ⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Abs	Absorbancia
Am	Área da membrana
ATN	Atenolol
Ca	Concentração de soluto
Cab	Concentração de soluto na alimentação
Cam	Concentração de soluto próximo a superfície da membrana
COT	Carbono Orgânico Total
Cp	Concentração de soluto no permeado
Dab	Difusividade do soluto A em solução a diluição infinita
De	Diametro equivalente
Jp	Fluxo de permeado
k	Coefficiente de transferência de massa
Lp	Permeabilidade Hidraulica
Lps	Permeabilidade a Solução
mf	Massa final
mi	Massa inicial
NF	Nanofiltração
NF 270	Membrana comercial de nanofiltração da Dow Filmetc
NF 90	Membrana comercial de nanofiltração da Dow Filmetc
OI	Osmose Inversa
POA	Processo Oxidativo Avançado
POPE	Poluentes orgânicos de preocupação emergente
PTM	Pressão Transmembrana
Qp	Vazão de permeado
R(%)	Rejeição em porcentagem
R'	Rejeição
UF	Ultrafiltração
δ	Espessura da camada sub-laminar

1 INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos de preocupação emergente (POPE), neles incluídos os fármacos, hormônios, produtos de higiene e cuidado pessoal, retardantes de chamas e pesticidas, apresentam risco para a saúde humana e para o ecossistema. Apesar de serem encontrados em baixas concentrações, inúmeros estudos têm reportado efeitos negativos causados pelos mesmos. Entretanto, não há diretrizes ou legislações que regulem a sua presença no meio ambiente, o que facilita a sua difusão.

Dentre os POPE, os fármacos constituem uma importante classe encontrada em diversas matrizes ambientais, como águas superficiais, águas subterrâneas, sedimentos, solos, esgoto doméstico, dentre outros. Sua presença nessas matrizes pode ser atribuída ao elevado consumo de medicamentos atrelado à ineficiência dos processos convencionais de tratamento de esgoto doméstico e hospitalar, além do descarte inadequado de efluentes da indústria farmacêutica.

Nas classes terapêuticas dos fármacos encontrados no meio ambiente, têm destaque os betabloqueadores, que estão presentes na maior parte dos estudos que tem como objetivo a identificação e monitoramento dos POPE. Dentre os betabloqueadores está o Atenolol, fármaco empregado no tratamento da hipertensão, tratamento de infarto do miocárdio e controle de arritmias cardíacas, sendo um dos betabloqueadores mais vendidos no mundo, e, não por acaso, também um dos fármacos mais encontrados no meio ambiente.

Evitar que esses compostos cheguem ao meio ambiente é um dos desafios atuais, e uma das possibilidades de resolver tal problema é aumentar a eficiência da remoção desses compostos nos processos de tratamento de efluentes, tanto domésticos, como hospitalares e também da indústria farmacêutica.

Diante disso, a utilização de processos de separação por membranas, mais especificamente da nanofiltração, têm se apresentado como uma solução para a remoção desses compostos. Neste processo a membrana funciona como uma barreira seletiva, que de acordo com suas propriedades e condições de operação retém determinadas espécies.

Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de duas membranas comerciais de nanofiltração na remoção do fármaco Atenolol. Para isto, foram empregadas diferentes condições de operação, tais como pressão, velocidade tangencial de alimentação e pH da solução inicial, visando investigar em quais condições são obtidos os melhores resultados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de nanofiltração, em escala de bancada, na remoção do fármaco Atenolol, utilizando duas membranas comerciais de nanofiltração de folha plana (NF 90 e NF 270).

2.2 Objetivos Específicos

- Verificar o desempenho das membranas em termos de seletividade (rejeição) e produtividade (permeabilidade à solução) nas diferentes velocidades tangenciais de alimentação, pressões aplicadas e pH ácido e pH alcalino
- Estudar o comportamento do processo em três velocidades axiais de alimentação distintas;
- Avaliar a polarização por concentração nessas velocidades;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluentes orgânicos de preocupação emergente (POPE)

Os poluentes orgânicos de preocupação emergente (POPE) são definidos como substâncias químicas que ainda não possuem diretrizes e/ou legislações que regulam sua presença no meio ambiente e, quando em contato com o mesmo, causam efeitos negativos ao ecossistema e riscos a saúde humana (GEISSEN *et al.*, 2015; ARRIETA-CORTES *et al.*, 2016). Além disso, são substâncias de difícil detecção uma vez que são encontradas em baixíssimas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}) (DIMPE & NOMNGONGO, 2016). Dentre os POPEs estão incluídos fármacos, hormônios, produtos de higiene e cuidado pessoal, retardantes de chama e pesticidas (BARRIOS *et al.*, 2015; TOBAJAS *et al.*, 2017).

Embora sejam comumente encontrados em águas residuárias como esgotos domésticos (MAILLER *et al.*, 2014), devido principalmente ao vasto número de produtos e usuários, pesquisas recentes apontam a presença de POPE em rios e reservatórios em várias partes do mundo. Um estudo realizado no reservatório Guarapiranga, localizado na Região metropolitana de São Paulo, identificou a presença de mais de 10 fármacos diferentes no reservatório além de traços de pesticidas (LÓPEZ-DOVAL *et al.*, 2016). Na região sudeste da Espanha (província de Jaén), Robles-Molina e colaboradores (2014) monitoraram o rio Guadalquivir e detectaram a presença de mais de 40 compostos, dentre eles a maior parte sendo fármacos e pesticidas.

Em outro estudo, na China, Pintado-Herrera e colaboradores (2017) avaliaram a presença de POPE em sedimentos do Rio das Pérolas, onde foram detectados mais de 60 compostos, dentre eles surfactantes (em maior concentração), pesticidas, fármacos e produtos de cuidados pessoais como filtro solar e fragrâncias.

Quanto aos efeitos causados pelos POPE, ainda não é possível mensurar de forma exata os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, sobretudo no que diz respeito aos efeitos causados por longos períodos de exposição, devido principalmente à carência de dados e estudos consistentes (GAVRILESCU *et al.*, 2015). Contudo, os estudos já realizados possibilitam avaliar os efeitos provocados pelos POPEs em diferentes organismos durante um curto período de exposição. Cristale e colaboradores (2013) avaliaram os efeitos causados por retardantes de chamas utilizando como organismo teste a *Daphnia magna*. Eles constataram efeitos tóxicos

aos organismos com apenas o retardante presente em água. Os pesquisadores também monitoraram três rios da Espanha onde foram encontrados traços de retardantes e avaliaram a toxicidade de suas águas, nas quais não observaram riscos à *Daphnia magna*.

Siddique e colaboradores (2016) realizaram um estudo de revisão de literatura sobre a influência dos POPE no desenvolvimento de câncer de mama em mulheres. Os pesquisadores apresentam um estudo de Patterson e colaboradores (2013), em que doses entre 0,025 e 0,25 mg kg⁻¹ de peso corporal por dia de Bisfenol-A em fetos resulta em alterações morfológicas tanto no estroma quanto no epitélio do desenvolvimento da glândula mamária, o que pode levar à neoplasia mais tarde na idade adulta.

Além do Bisfenol-A, os parabenos (compostos químicos utilizados como conservantes, encontrados em alimentos, medicamentos e cosméticos) são apontados por Siddique e colaboradores (2016) como potenciais iniciadores e promotores do câncer de mama. Um estudo realizado por Ishidate e colaboradores (1977) já demonstrou que a administração subcutânea de metil-parabeno provocou adenocarcinomas mamários em ratos.

Outra preocupação recente se dá em relação aos fármacos, sua presença no meio ambiente, dentre outros problemas, é responsável pela inibição do crescimento de algas e supressão da respiração de biofilmes resultando em um desequilíbrio no ecossistema (AUBERTHEAU *et al.*, 2017). Além de tudo, os POPE encontrados com maior frequência em estudos ambientais são os fármacos, e ainda, os efeitos negativos causados por eles (tanto de forma isolada, quanto em sinergia) ainda são desconhecidos para a grande parte dos compostos encontrados no meio ambiente (ROSAL *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2013; SANGION & GRAMATICA, 2016).

3.1.1 Betabloqueadores no controle da hipertensão

A hipertensão é resultado da contração/obstrução dos vasos sanguíneos, considerada a origem das doenças cardiovasculares, prejudica além do coração, os rins e o cérebro (Sociedade Brasileira de Hipertensão, online; PASSOS *et al.*, 2006).

A hipertensão é considerada uma das principais doenças crônicas não transmissíveis do mundo (MITTAL & SINGH, 2010). Segundo Chockalingam e colaboradores (2006), no ano

2000 cerca de 972 milhões de pessoas no mundo apresentavam hipertensão, estima-se atualmente que um quarto (25%) da população mundial adulta tem hipertensão e esse número subirá para 29% em 2025 (MITTAL & SINGH, 2010).

No Brasil, de acordo com a Sociedade Brasileira de Hipertensão (SBH), no mínimo 25% da população adulta do país sofre com a doença, enquanto que para a população acima de 60 anos esse número aumenta para mais de 50%. Segundo a SBH, 40% dos infartos, 80% dos derrames e 25% dos casos de insuficiência renal terminal são causados pela hipertensão, e para que isto não ocorra é necessário que a pessoa mantenha-se em constante tratamento.

O principal tratamento para a hipertensão é realizado com auxílio de medicamentos, sendo os beta-bloqueadores os mais utilizados durante décadas (RAM, 2010). Eles são indicados pela sociedade europeia de hipertensão e sociedade europeia de cardiologia, recomendados durante anos como medicamentos de primeira linha em hipertensão arterial (WANNMACHER, 2007; SABIDÓ *et al.*, 2018).

Os beta-bloqueadores possuem como mecanismo de ação o bloqueio dos receptores beta-adrenérgicos (BORTOLOTTO & CONSOLIM-COLOMBO, 2009). Os beta-bloqueadores mais comuns como propranolol, metoprolol e o atenolol agem reduzindo a pressão arterial por meio do débito cardíaco através de mecanismos inibitórios cronotrópicos e inotrópicos, isto é, diminuem a velocidade da contração cardíaca (RAM, 2010).

Quanto à excreção desses medicamentos, ela pode ocorrer de duas maneiras: excretados primariamente por metabolismo hepático, como é o caso de propranolol e do metoprolol, ou eliminados pelos rins, como no caso do nadolol e do atenolol (BORTOLOTTO & CONSOLIM-COLOMBO, 2009).

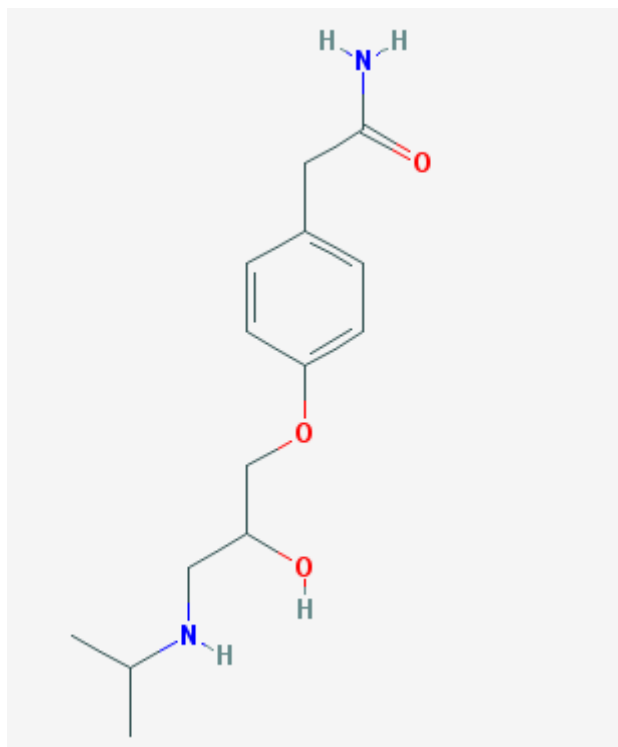
Diante desse cenário não é surpreendente considerar que os beta-bloqueadores estão entre as classes terapêuticas de fármacos mais encontrados no meio ambiente e, nesse viés, são necessárias medidas para que tais compostos não cheguem ao meio ambiente.

3.1.2 Atenolol

O atenolol é um beta-bloqueador utilizado para o tratamento da hipertensão, dor no peito aguda ou crônica, usado também para reduzir o risco de mortalidade por doenças cardiovasculares (KÜLKAMP, 2003). É considerado um dos fármacos mais vendidos em todo mundo (CASTRO, 2006)

Sua fórmula molecular é $C_{14}H_{22}N_2O$, descrito quimicamente como: 4-[2-hidroxi-3-[(1-metiletil)amino]propoxi]benzenoacetamina, possui massa molar de $266,34 \text{ g mol}^{-1}$ (CASTRO, 2006; PubChem, online) e sua estrutura é apresentada na figura 1.

Figura 1 Estrutura química do Atenolol.



Fonte: PubChem. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2249#section=Top>

Apresenta boa solubilidade em água de $12,8 \text{ mg mL}^{-1}$ (JIMENEZ-KAIRUZ *et al.*, 2005) e uma constante de dissociação (pKa) de 9,6 (CAPLAR *et al.*, 1984; AZÄIS *et al.*, 2016).

Sua absorção pelo organismo é incompleta, apenas 50 a 60% de uma dose oral é absorvida pelo sistema gastrointestinal. E sua eliminação se dá principalmente pela urina, que pode apresentar de 40 a 50% da dose inalterada do fármaco, sendo o restante excretado inalterado pelas fezes (KÜLKAMP, 2003). Como visto nos itens anteriores, o fármaco não absorvido acaba na estação de tratamento de esgoto, esta muitas vezes ineficiente na remoção desses compostos.

Além disso, quando chega ao meio ambiente o Atenolol pode causar efeitos adversos nos organismos ali presentes, como no caso de um estudo realizado por Brittner e colaboradores (2018), no qual os pesquisadores verificaram, por meio de um ensaio de toxicidade, a ausência da inflação da bexiga natatória em 64% dos embriões de peixes expostos a uma concentração de Atenolol menor do que 10 mM L^{-1} .

Em outro estudo, realizado por Ji e colaboradores (2012), utilizando como organismo teste a *D. Magna* exposta a uma concentração de $40 \text{ } \mu\text{M L}^{-1}$ de Atenolol durante um período de 48 horas, os pesquisadores observaram a imobilidade de cerca de 70% dos indivíduos expostos.

Neste viés, é de suma importância à remoção do Atenolol e de outros fármacos das fontes poluidoras como esgoto doméstico, hospitalar e efluentes da indústria farmacêutica a fim de evitar que estes fármacos cheguem ao meio ambiente.

3.2 Fármacos no meio ambiente

Os fármacos são as substâncias mais encontradas em estudos que tem como objetivo identificar a presença de POPEs no meio ambiente (JIANG *et al.*, 2013). Este fato pode ser atribuído ao aumento do consumo de medicamentos (tendo como pilar o amplo número de patologias tratáveis por fármacos e o envelhecimento da população), ao descarte inadequado dos mesmos e ao seu uso em larga escala (NUNES, 2010; ROSAL *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2013).

De acordo com um levantamento realizado pela empresa de pesquisa e consultoria GlobalData o mercado farmacêutico brasileiro deve mais do que dobrar suas vendas, chegando atingir 47,9 bilhões de dólares em 2020, por outro lado o país ainda não conta com uma

legislação que regule o descarte apropriado de medicamentos, agravando dessa forma os casos de contaminação.

Além disso, os efluentes gerados pela indústria farmacêutica são grandes responsáveis pela presença de fármacos no meio ambiente, pois apresentam concentrações de fármacos inúmeras vezes maiores do que em qualquer outro efluente (LARSSON *et al.*, 2007).

Reforçando esta afirmação cita-se um estudo realizado na Croácia por Bielen e colaboradores (2017), no qual os pesquisadores detectaram concentrações de até 30 mg L⁻¹ de azitromicina no rio receptor de um efluente de uma indústria farmacêutica local, o que demonstra a ineficiência do tratamento convencional e a elevada concentração de fármacos que tem como destino o meio ambiente.

Outro fato responsável pela presença de fármacos no ambiente são os efluentes hospitalares. Estes possuem uma elevada carga de medicamentos que não são passíveis de biodegradação pelo sistema convencional de tratamento de esgoto, e acabam tendo como destino o corpo receptor causando prejuízos para o ecossistema aquático (FRÉDÉRIC & YVES, 2014). Além do mais, na maior parte dos casos os efluentes hospitalares são tratados juntamente com o esgoto doméstico, não recebendo o tratamento adequado acabam agravando a contaminação dos corpos receptores (VERLICCHI *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2013; FRÉDÉRIC & YVES, 2014).

Pesquisas no mundo todo registram a presença de fármacos no ambiente, em Portugal Paíga e colaboradores (2016) realizaram coletas ao longo do rio Lis e detectaram a presença de 20 compostos farmacêuticos, a maioria em baixas concentrações (ng L⁻¹), medicamentos psiquiátricos e analgésicos foram os mais encontrados, em 100% das amostras.

Na Índia foram detectados no Rio Cooum (que corta a região metropolitana de Chennai) a presença de ibuprofeno, metabólito de ácido carboxílico antiplaquetário, atenolol e anfetamina (BALAKRISHNA *et al.*, 2017).

Em outro estudo realizado em Córdoba, na Argentina, Valdés e colaboradores (2014) detectaram oito compostos nas águas do rio em estudo, sendo eles: ciprofloxacina, enalapril, estrona, oxcarbazepina, carbamazepina, atenolol e diclofenaco.

Sun e colaboradores (2015) avaliaram a presença de fármacos em 5 rios na China (utilizados para captação de água de abastecimento público), amostras foram coletadas durante

o período de 2012 a 2013 em 25 pontos de amostragem. Os pesquisadores detectaram a presença de 70 compostos e os mais frequentemente detectados incluíam sulfonamidas, macrolídeos (grupo de antibióticos de amplo espectro), fármacos antiepilépticos, fármacos anti-inflamatórios e beta-bloqueadores.

O conhecimento das consequências geradas pela presença de fármacos no meio ambiente ainda é limitado (MEZZELANI *et al.*, 2016). Isso se deve ao fato de os estudos de ecotoxicidade serem relativamente recentes e, na sua grande maioria, abordarem apenas os efeitos agudos, ou seja, efeitos causados em um curto período de exposição. Apesar disso, é possível verificar efeitos negativos dos fármacos nos organismos testados (LI & LIN, 2015; MEZZELANI *et al.*, 2016; CUNHA *et al.*, 2017).

Um estudo realizado por Paroline e colaboradores (2011) avaliou os efeitos toxicológicos do ibuprofeno em bivalves de água doce, mexilhão zebra (*Dreissena polymorpha*), durante um período de exposição de 96 horas e observou efeitos cito-genotóxicos a partir da concentração de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de ibuprofeno. Ainda, segundo os pesquisadores, o ibuprofeno apresentou um efeito sobre as atividades de enzimas antioxidantes e desintoxicantes dos organismos testados.

Em outro estudo realizado por Jeong e colaboradores (2015) foram avaliados os efeitos causados pelo propranolol (medicamento utilizado para o tratamento de hipertensão) no micro crustáceo *Daphnia magna*. A fim de criar condições ambientalmente relevantes os organismos testados foram expostos a concentrações encontradas no meio ambiente descritas na literatura ($1,5 \text{ ng L}^{-1}$, $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $26 \mu\text{g L}^{-1}$) e para avaliar os efeitos foram verificados parâmetros fisiológicos em oito gerações. Como resultado dos ensaios, os pesquisadores relataram que o crescimento e o movimento do apêndice abdominal foram afetados durante várias gerações e que a frequência cardíaca foi o único desfecho que afetou todas as gerações de exposição (JEONG *et al.*, 2015).

Quanto aos medicamentos de uso veterinário, estes também podem apresentar efeitos negativos quando presentes no meio ambiente (KOLAR & FINIZIO, 2017). De acordo com Peltzer e colaboradores (2017) os antibióticos de uso veterinário enrofloxacina e ciprofloxacina em concentrações maiores ou iguais a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentam-se ecotóxicas para larvas de anfíbios no que diz respeito ao desenvolvimento, crescimento e para enzimas de estresse oxidativo. Os pesquisadores chegaram a essas conclusões após ensaios de ecotoxicidade com

concentrações que variavam de 1 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de enrofloxacin e ciprofloxacina, durante um período de exposição de 96 horas utilizando como organismo teste larvas de *Rhinella arenarum* (sapos de areia).

Ainda que sejam poucos os fármacos avaliados em estudos de ecotoxicidade, os resultados já obtidos geram preocupação em relação à sua presença no meio ambiente e confirmam a necessidade de remoção desses compostos antes que o atinjam.

3.3 Efluentes da indústria farmacêutica

Até a década de 1980 pouca ou nenhuma atenção era dada aos efluentes gerados pela indústria farmacêutica, nem mesmo estudos de detecção e monitoramento da sua presença no meio ambiente, não se tendo conhecimento das consequências causadas pelos mesmos, (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998). Atualmente o cenário é outro, pois com o advento de novas técnicas e metodologias analíticas já está sendo possível detectar e quantificar a presença de fármacos no meio ambiente em níveis extremamente baixos (na casa dos $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) (PUCKOWSKI *et al.*, 2016; AZUMA *et al.*, 2017; WOOD *et al.*, 2017).

Neste sentido, além de monitorar a presença destes compostos, é ainda mais importante identificar e reduzir/eliminar as fontes responsáveis pelo despejo dos mesmos no meio ambiente. E tendo isto em vista, os efluentes farmacêuticos exercem um papel importante quando se trata de contaminação por fármacos, fato que se deve a sua diversificada composição, tal como: solventes orgânicos, catalisadores, reagentes, matérias-primas e intermediários de medicamentos (RAVIKUMAR *et al.*, 2014).

Além disso, diferente de outras fontes de contaminação, os efluentes da indústria farmacêutica agravam a situação pelo fato de conter altas concentrações de fármacos, na faixa de mg L^{-1} (LARSSON *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2008). Um estudo realizado por Larsson e colaboradores (2007) identificou falhas em uma planta de tratamento de efluentes na Índia (que recebe efluentes de cerca de 90 indústrias de medicamentos). Os pesquisadores detectaram a ineficiência do tratamento biológico, sendo lançados ao meio ambiente antibióticos como ciprofloxacina na concentração de 31 mg L^{-1} , concentração tóxica em até 1000 vezes para algumas bactérias.

Em outro estudo, realizado por Li e colaboradores (2008), foi avaliada a eficiência do tratamento na remoção do antibiótico oxitetraciclina em uma planta de tratamento de uma indústria farmacêutica na China. Os pesquisadores verificaram um percentual de remoção desse fármaco de 38%, entretanto a concentração presente no efluente tratado, que tinha como destino o corpo hídrico receptor, chegou a 22,4 mg L⁻¹.

3.4 Presença de fármacos no esgoto doméstico

A origem dos fármacos no meio ambiente também é frequentemente atribuída à ineficiência do tratamento do esgoto doméstico na mineralização desses compostos (DEL ROSARIO, *et al.*, 2014; PAPAGEORGIOU, *et al.* 2016). Pesquisas recentes apontam a presença de fármacos de diferentes classes terapêuticas em estações de tratamento de esgoto de vários países (Tabela 1).

As concentrações dos fármacos presentes no esgoto doméstico variam de ng L⁻¹ a µg L⁻¹, apresentando-se frequentemente de forma sazonal (PAPAGEORGIOU *et al.*, 2016; MOHAPATRA *et al.*, 2016; VATOVEC *et al.*, 2016). Tal sazonalidade das concentrações de diferentes medicamentos é reportada em estudos de monitoramento de estações de tratamento de esgoto (SUN *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2015; PAPAGEORGIOU *et al.*, 2016). Na Grécia, por exemplo, a concentração mínima detectada de paracetamol no inverno é quase 24 vezes maior do que a no verão (PAPAGEORGIOU *et al.*, 2016); já em Portugal situação semelhante ocorre com o antibiótico ciprofloxacina, a concentração detectada no verão chega a ser aproximadamente 54 vezes maior do que na primavera (PEREIRA *et al.*, 2015).

Tabela 1 Presença de Fármacos no esgoto doméstico em estações de tratamento de esgoto doméstico de diversos países

Fármaco:	Local	Referência
Classe terapêutica/Compostos		
<i>Analgésicos/anti-inflamatorios</i>		
Diclofenaco	Grécia, República Tcheca, Espanha, África do Sul, Argélia, Coréia,	(Papageorgiou <i>et al.</i> , 2016); (Vymazal <i>et al.</i> , 2017); (Alfonso-Olivares <i>et al.</i> , 2016); (Archer <i>et al.</i> , 2017); (Kermia <i>et al.</i> , 2016); (Behera <i>et al.</i> , 2011)
Naproxeno		
Ketoprofeno		
Ibuprofeno		
<i>Reguladores lipídico</i>		
Bezafibrato	Grécia, República Tcheca, Espanha, África do Sul	(Papageorgio <i>et al.</i> , 2016); (Vymazal <i>et al.</i> , 2017); (Alfonso-Olivares <i>et al.</i> , 2016); (Archer <i>et al.</i> , 2017);
<i>Antibióticos</i>		
Ciprofloxacina	Grécia, República Tcheca, África do Sul, Espanha, Coréia, Portugal	(Papageorgiou <i>et al.</i> , 2016); (Vymazal <i>et al.</i> , 2017); (Archer <i>et al.</i> , 2017); (Alfonso-Olivares <i>et al.</i> , 2016); (Behera <i>et al.</i> , 2011)
Sulfametoxazol		
Trimetoprima		
<i>Medicamentos psiquiátricos/antidepressivos</i>		
Carbamazepina	Grécia, República Tcheca, Estados Unidos, Espanha, África do Sul, China,	(Papageorgiou <i>et al.</i> , 2016); (Vymazal <i>et al.</i> , 2017); (Subedi <i>et al.</i> , 2015); (Archer <i>et al.</i> , 2017); (Yuan <i>et al.</i> , 2013)
Fluvoxamina		
<i>Beta-bloqueadores</i>		
Atenolol	Grécia, República Tcheca, Espanha, África do Sul, Suécia, Arábia Saudita, Coréia	(Papageorgiou <i>et al.</i> , 2016); (Vymazal <i>et al.</i> , 2017); (Jelic <i>et al.</i> , 2011); (Archer <i>et al.</i> , 2017); (Karelid <i>et al.</i> , 2017); (Aledina <i>et al.</i> , 2014), (Behera <i>et al.</i> , 2011)
Propranolol		
Metopropanolol		

Em relação ao atenolol, objeto desse estudo, sua presença no esgoto doméstico é observada em diferentes regiões do planeta em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, como pode ser visto na tabela 2

Tabela 2. Concentração máxima de Atenolol detectada na entrada de estações de tratamento de esgoto em diferentes países

Local	Concentração (ng L ⁻¹)	Referência
Alemanha	70	(Bernhard <i>et al.</i> , 2017)
Índia	41400	(Balakrishna <i>et al.</i> , 2017)
Grécia	2250	(Papageorgiou <i>et al.</i> , 2016)
Suécia	1093	(Karélid <i>et al.</i> , 2017)
França	8384	(Gabet-Giraud <i>et al.</i> , 2010)
Arábia Saudita	2550	(Alidina <i>et al.</i> , 2014)
Austrália	255	(Roberts <i>et al.</i> , 2016)
Tailândia	304	(Tewari <i>et al.</i> , 2013)
Estados Unidos	2200	(Salveson <i>et al.</i> , 2013)

Apesar de serem encontrados em concentrações consideradas baixas, há a necessidade de fazer a remoção desses compostos a fim de evitar que eles alcancem o meio ambiente e provoquem efeitos negativos ao ecossistema e à saúde da população.

3.5 Técnicas de tratamento de efluentes (domésticos e industriais) que visam à remoção de fármacos

Como já é de conhecimento, as técnicas convencionais de tratamento de esgoto doméstico não são eficientes na remoção de fármacos (DEL ROSARIO, *et al.*, 2014; VELAZQUEZ & NACHAVA, 2017). Neste contexto, surgem inúmeros estudos empregando diferentes técnicas de tratamento que visam à remoção de fármacos de efluentes (AFONSO-OLIVARES *et al.*, 2016; LAN *et al.*, 2017; VELAZQUEZ & NACHAVA, 2017). Tais técnicas podem ser aplicadas como polimento, ou seja, após o tratamento convencional, como é o caso do estudo realizado por Afonso-Olivares e colaboradores (2016), no qual os pesquisadores utilizaram processo oxidativo avançado (POA) para a remoção de vinte e três compostos

presentes no efluente microfiltrado de uma estação de tratamento de esgoto. Como resultado do tratamento aplicado (20 mg L⁻¹ de H₂O₂ e irradiação UV de 15,47 W m⁻²) os pesquisadores obtiveram redução imediata por fotólise dos compostos: metamizole, diclofenaco e cetoprofeno, além da redução de 43% da absorvância no ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm (que indica a presença de compostos aromáticos).

Em outro estudo, realizado por Tang e colaboradores (2017), foi utilizado um reator aeróbio de leito móvel com biofilme para remover os fármacos presentes após o tratamento convencional por lodo ativado. Os pesquisadores obtiveram uma degradação rápida de diclofenaco, que, segundo eles, foi mais rápida do que qualquer outro tratamento com biorreator descrito até agora.

A adsorção com carvão ativado é outra técnica frequentemente empregada para a remoção de compostos farmacêuticos do esgoto previamente tratado (HARO *et al.*, 2017). Karelid e colaboradores (2017) avaliaram a remoção de 22 compostos farmacêuticos encontrados em estações de tratamento de esgoto da Suécia utilizando diferentes carvões ativado. Como resultado do estudo os pesquisadores obtiveram uma remoção de mais de 85% para 17 compostos dos 22 avaliados.

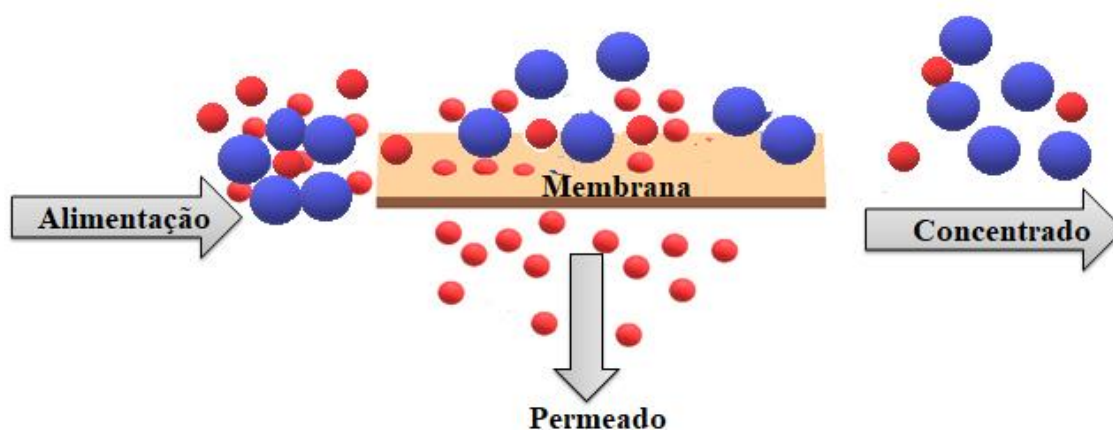
Outra técnica promissora na remoção de compostos farmacêuticos em esgoto doméstico são os processos de separação por membranas (AZÄIS *et al.*, 2016; TAHERAN *et al.*, 2016). O processo de nanofiltração tem apresentado remoções superiores a 90% para fármacos como carbamazepina, paracetamol, atenolol e diatrizoato (AZÄIS *et al.*, 2016). Outros compostos como diclofenaco, gemfibrozil e ibuprofeno apresentam remoções de até 99.9% (NGHIEM & HAWKES, 2007; RADJENOVIC *et al.*, 2008).

3.6 Processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente recentes no uso industrial. Eles se fazem necessários devido às constantes exigências que a indústria possui de separar, concentrar e purificar espécies químicas (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006).

No PSM a membrana funciona como uma barreira que separa a solução de alimentação em duas: o concentrado e o permeado, ou seja, a membrana restringe a passagem de espécies presentes na alimentação, tornando o concentrado rico em espécies que não conseguiram atravessar a membrana, enquanto que o permeado torna-se diluído em relação à alimentação (figura 2) (HABERT *et al.*, 2006).

Figura 2 Ilustração do processo de separação por membranas (PSM)



Fonte: O autor

De acordo com Kath (2017), os PSM (quando comparados com outros processos convencionais de separação como, por exemplo, a evaporação) apresentam como vantagens: a ausência de calor, a facilidade de operação dos equipamentos podendo ser operados à temperatura ambiente, altos valores de rejeição, grande potencial de aplicação e possibilidade de utilização combinada a outras técnicas. Já como desvantagens, o autor destaca: a ocorrência de fouling, que diminui os fluxos de permeado e em alguns casos impossibilita o processo, e o alto custo devido aos métodos de fabricação e de limpeza das membranas.

Os PSM são aplicados para diferentes finalidades, como por exemplo, na indústria farmacêutica (GIERSZEWSKA & OSTROWSKA-CZUBENKO, 2016), na recuperação de produtos/subprodutos (GIACOBBO *et al.*, 2017), na dessalinização da água do mar (CARTA *et al.*, 2003), no tratamento de água para abastecimento (PORCELLI & JUDD, 2010) e no tratamento de uma gama diversificada de efluentes (ANDRADE *et al.*, 2014; ONG, *et al.*, 2014; PINTO *et al.*, 2017; HOSSEINI *et al.*, 2017). Para cada finalidade existem membranas com

características diferentes, principalmente no que diz respeito ao tamanho do poro, à seletividade e aos mecanismos de transporte através da membrana (Tabela 3). Tais membranas são classificadas comercialmente como de: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) (HABERT *et al.*, 2006).

Tabela 3. Características dos processos de separação por membranas comerciais.

Processo	Pressão de operação	Material Retido	Material que permeia	Mecanismo de Transporte
Microfiltração	0,5 – 2 bar	Sólidos suspensos, bactérias. Massas molar > 50000 Da (0,01µm)	Água e sólidos dissolvidos	Exclusão estereoquímica “Peneira”
Ultrafiltração	1 – 7 bar	Coloides, macromoléculas. Massa molar >2000 Da	Água, sais e compostos de baixo peso molecular	Exclusão molecular “Peneira” Difusão molecular
Nanofiltração	5 – 25 bar	Moléculas 200 < Massa molar < 2.000 Da.	Água, sais e compostos de baixo peso molecular	Exclusão molecular; Difusão; Interações eletrostáticas.
Osmose Reversa	15 – 80 bar	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Difusão

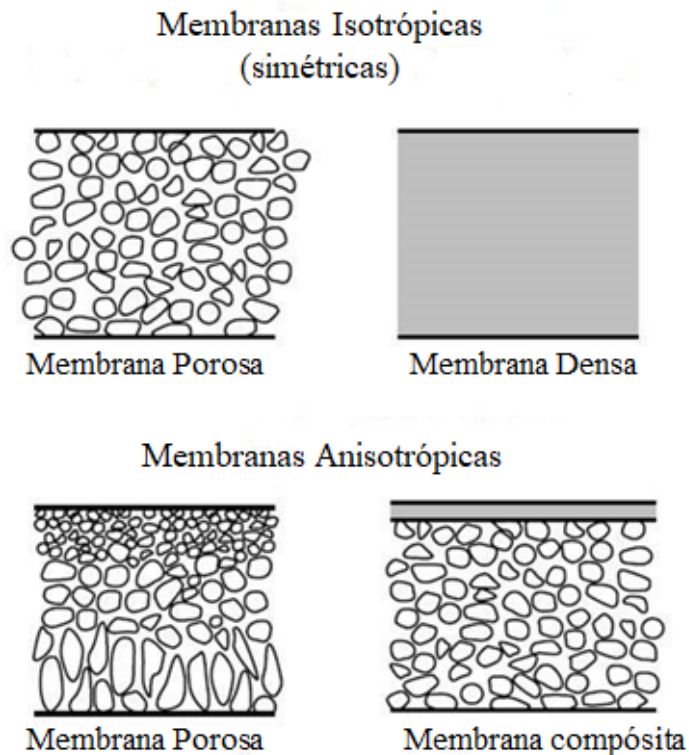
Fonte: Adaptado de Habert, *et al.* (2006) e Bernardes *et al.* (2014)

3.6.1 Morfologia das membranas

A maioria das membranas de uso comercial é de material polimérico. Em função de suas diversas aplicações, apresentam morfologias distintas, sendo classificadas de forma geral como densas ou porosas. Ambas ainda podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, isto é, apresentam ou não as mesmas características morfológicas em toda sua estrutura (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006).

As membranas isotrópicas apresentam as mesmas características morfológicas em toda sua espessura, ou seja, elas são simétricas. Já as membranas anisotrópicas não apresentam tal simetria e na maior parte dos casos se caracterizam por apresentarem uma região superior muito fina, mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa como mostra a figura 3 (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006).

Figura 3 Classificação morfológica das membranas



Fonte: Adaptado de Baker (2004).

3.6.2 Módulos de filtração

Os sistemas de filtração utilizados na indústria são projetados em módulos que são constituídos por um invólucro, suportes para as membranas e um conjunto de condutos que asseguram a distribuição da alimentação e o recolhimento da corrente de permeado. Além disso, os sistemas modulares permitem a manutenção somente nos módulos, não havendo necessidade de se substituir a instalação inteira (STREIT, 2011).

Segundo Giacobbo (2015) os módulos são projetados visando atender os seguintes objetivos: limitar o acúmulo de material retido pela membrana através da otimização da circulação do fluido a ser tratado; maximizar a superfície da membrana por volume de módulo; evitar a contaminação da corrente de permeado com a corrente de concentrado; simplificar o manuseio; permitir uma limpeza eficiente e reduzir o volume morto.

Para que o PSM seja eficiente e viável é necessário uma grande área de membrana, no entanto a indústria requer cada vez mais a otimização do seu espaço, isto é, uma demanda menor de área. Neste sentido, comercialmente são utilizados quatro módulos de filtração: os de pratos planos, tubulares, em espiral e os de fibras ocas. Na tabela 4 são apresentadas algumas características desses módulos.

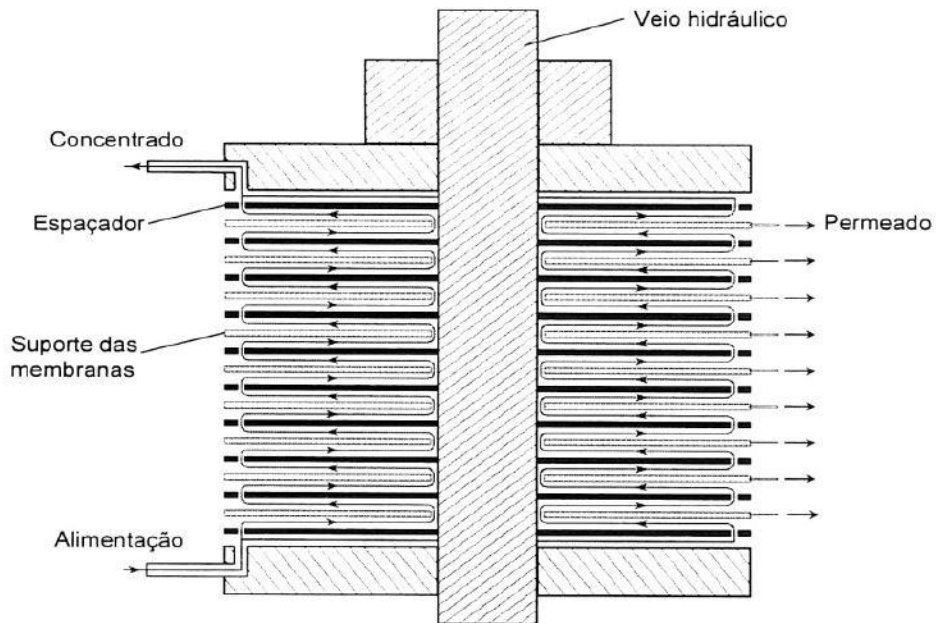
Tabela 4 Características dos módulos de filtração utilizados industrialmente.

Características	Módulos			
	Pratos planos	Tubulares	Espiral	Fibras ocas
Densidade de empacotamento (m ² m ⁻³)	400 – 600	20 – 30	800 – 1000	600 – 1200
Preço	Elevado	Muito elevado	Baixo	Muito baixo
Facilidade de limpeza	Boa	Excelente	Boa	Ruim
Aplicações	MF, UF, NF e OI	MF, UF e NF de baixa pressão	MF, UF, NF e OI	MF, UF e OI

Fonte: Adaptado de Minhalma (2011).

Os módulos de pratos planos são os mais simples de todos eles, compreendem basicamente camadas alternadas de membranas e placas de suporte empilhadas (Figura 4). O permeado é coletado separadamente da corrente de alimentação e pode ser combinado dentro ou fora do módulo. Sua principal desvantagem é a dificuldade de limpeza (BELFORT, 1988).

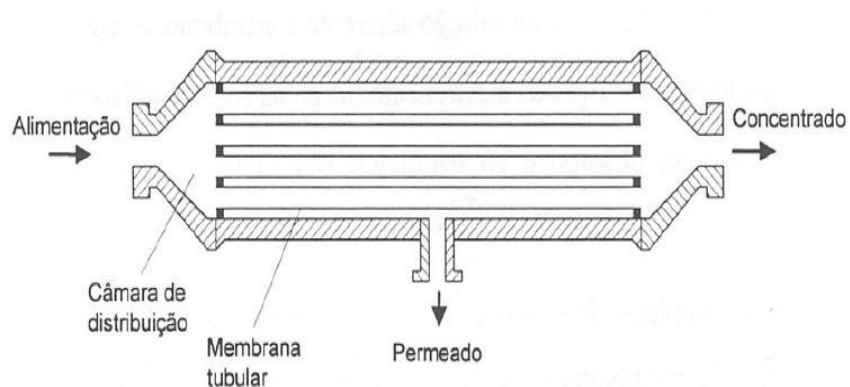
Figura 4 Módulo de pratos planos



Fonte: Fernandes (2000).

Já nos módulos tubulares (figura 5) a membrana é moldada no interior de um tubo de suporte poroso, que é colocado dentro de um recipiente de pressão. O fluxo de alimentação flui através do tubo enquanto o produto permeia a membrana radialmente. Os módulos tubulares são facilmente limpos, e existem muitos dados operacionais para eles. Suas desvantagens incluem baixa taxa de permeação por unidade de volume (BELFORT, 1988).

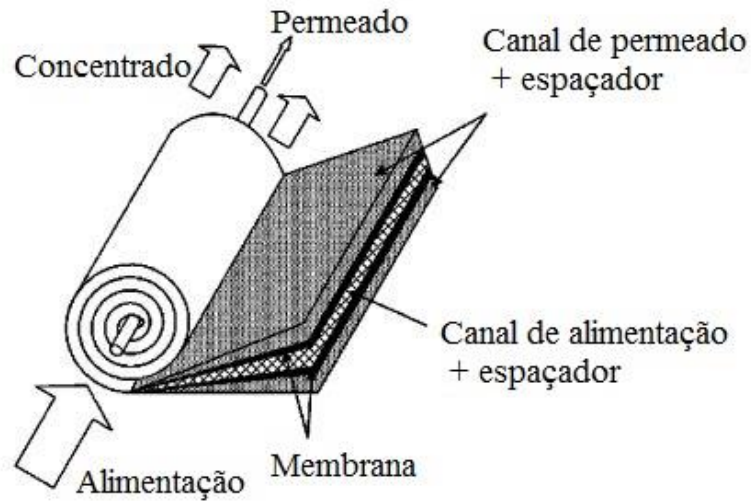
Figura 5 Módulo tubular



Fonte: Streit (2011)

Quanto aos módulos em espiral (figura 6), estes são formados por membranas planas intercaladas por espaçadores envoltas em uma matriz formando uma espécie de “rolo suíço” (BELFORT, 1988). A matriz pode ser de PVC ou aço inoxidável, ela possui orifícios por onde o permeado é recolhido. As folhas de membrana com os espaçadores no meio são coladas em três lados para formar uma folha, várias folhas são enroladas em torno do tubo permeado para criar os canais de alimentação e permeação (SCHWINGE *et al*, 2004).

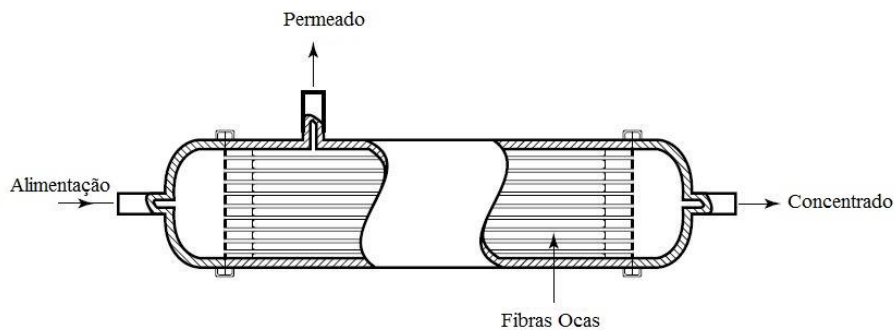
Figura 6 Módulo em Espiral.



Fonte: Adaptado de Schwinge *et al.* (2004)

Nos módulos de fibras ocas (figura 7) várias fibras são fixadas nas extremidades de um tubo no qual a solução de alimentação flui pelo interior das fibras e o permeado escoa para fora das fibras. As fibras são formadas por uma estrutura micro porosa com uma camada seletiva densa em sua superfície externa ou interna, o diâmetro das fibras varia de 50 μm a 300 μm (BAKER, 2004).

Figura 7 Módulo de Fibras ocas.



Fonte: Adaptado de Baker (2004)

3.7 Nanofiltração

As membranas de nanofiltração começaram a ser empregadas no final da década de 80. Elas possuem características intermediárias entre as membranas de ultrafiltração e osmose reversa, com um tamanho de poro de 1 nm e massa molar de corte (MWCO) que varia de 100 a 500 Da (MOHAMMAD *et al.*, 2015). As membranas de nanofiltração são tipicamente poliméricas, assimétricas e consistem em uma camada de suporte de baixa resistência com uma camada superior porosa funcionalmente ativa (BAKER, 2004; OATLEY *et al.*, 2012).

A separação dos solutos na nanofiltração é resultado de vários mecanismos, não se dando apenas por exclusão de tamanho, mas também como resultado de efeitos dielétricos, de efeitos de Gibbs-Donnan e de fenômenos de transporte (LUO & WAN, 2013; MOHAMMAD *et al.*, 2015). Já para Braceiro (2014) o desempenho do processo é resultante basicamente do fluxo de permeado e da seletividade da membrana, que por sua vez, depende da sua estrutura, morfologia e da estabilidade química, mecânica e térmica do seu material constituinte.

A nanofiltração é aplicada em diferentes atividades. Em relação aos estudos utilizando o processo de nanofiltração nos anos de 2008 até 2015, Mohammad e colaboradores (2015), baseados em uma pesquisa na base de dados Scopus, quantificaram os estudos sobre as aplicações do processo e obtiveram como resultado: 25% dos estudos sobre aplicações ambientais, 19% sobre fabricação de membrana, 11% sobre temas diversos, 10,68% sobre incrustação, 8,95% sobre dessalinização, 7,49% sobre aplicação farmacêutica e biotecnológica, 7,12% sobre modelagem, 4% sobre estudos fundamentais, 3,65% sobre aplicações não aquáticas, 2,83% sobre aplicações alimentares e 0,55% sobre economia e design.

3.7.1 Parâmetros operacionais na nanofiltração

A rejeição e o fluxo de permeado no processo de nanofiltração não são governados apenas pelas interações soluto-membrana citadas no item anterior, mas também pelas condições de operação, tais como pressão transmembrana, temperatura, velocidade tangencial de alimentação (velocidade tangencial), bem como pela concentração e pH da solução de alimentação (DOEDERER *et al.*, 2014; PINO *et al.*, 2018).

A pressão exerce um papel importante no processo de nanofiltração, uma vez que é sua força motriz. Em determinadas condições pode-se inferir que o fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão, ou seja, quanto maior a pressão maior será o fluxo de permeado (VIANA,2004; SOLTANE *et al.*,2013).

No entanto, quando membranas poliméricas são submetidas à pressão, os polímeros são reorganizados de tal forma que diminuem os poros da membrana e aumentam sua resistência, acarretando na diminuição do fluxo de permeado. Tal fenômeno é chamado de compactação e é inevitável. Por esta razão antes de iniciar a operação é necessário realizar um ensaio de compactação prévia que evitará problemas futuros. Para isto, deixa-se permear água em uma pressão que varia de 20 a 30% da pressão de trabalho até atingir um fluxo de permeado constante, tal processo tem duração de 2 a 3 horas (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006).

A temperatura também tem influência no fluxo de permeado, quanto mais alta a temperatura maior o fluxo de permeado. Isto ocorre porque, com o aumento da temperatura, a viscosidade do fluido diminui aumentando a permeação (NAKARI *et al.*, 2016). Além disso, um estudo realizado por DANG *et al* (2014) verificou que o tamanho dos poros de membrana sofre influência da temperatura da solução de alimentação. No estudo feito pelos autores a membrana comercial NF 270 teve um aumento de 5 nm nos seus poros na maior temperatura estudada (40° C), levando a uma menor rejeição dos compostos estudados. Nesse sentido, além do fluxo de permeado, a temperatura também pode influenciar a rejeição.

Outro parâmetro importante no processo de nanofiltração é a velocidade tangencial de alimentação ou velocidade tangencial. No geral, quando alta ela aumenta o fluxo de permeado por provocar maior turbulência no sistema. Além disso, uma velocidade tangencial de alimentação mais elevada ajuda a evitar o acúmulo de solutos sobre a superfície da membrana, diminuindo a espessura da camada limite e conseqüentemente a ocorrência da polarização por concentração (PORTER,1990; BRACEIRO,2014).

3.7.2 Avaliação do processo: permeabilidade e rejeição.

A eficiência do processo de nanofiltração é frequentemente avaliada por meio do fluxo de permeado e permeabilidade à solução e da rejeição da membrana ao soluto (BRACEIRO, 2014). O fluxo de permeado é dado pelo quociente da vazão de permeado pela área da membrana (equação 1) geralmente expresso em $L h^{-1} m^{-2}$ (VIANA, 2004).

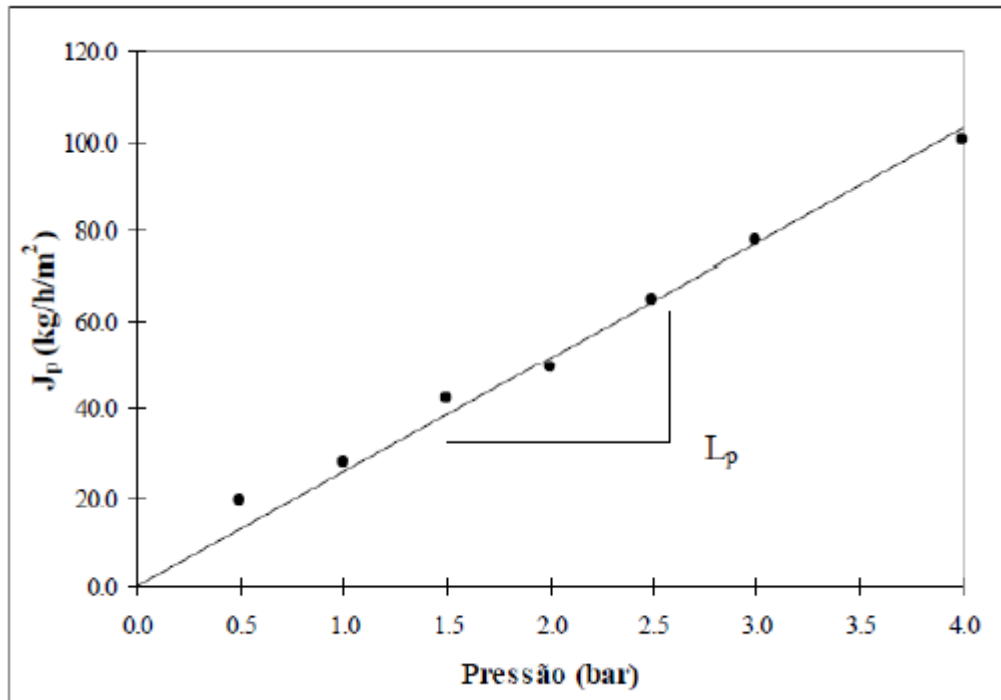
$$Jp = \frac{Qp}{Am} \quad \text{Eq. (1)}$$

Quanto à permeabilidade, de acordo com Habert e colaboradores (2006) ela pode ser definida como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece à passagem de determinado solvente, seu inverso é a medida da resistência que o meio oferece ao transporte. Ela é obtida experimentalmente através da medida do declive da reta que relaciona o fluxo de permeado (J) com a pressão transmembrana (PTM) e é dada usualmente em $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$ (equação 2 e figura 8) (STREIT, 2011; BRACEIRO, 2014). Quando o solvente é apenas água pura a permeabilidade é denominada permeabilidade hidráulica.

$$Jp = Lp \times PTM \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde, Jp é o fluxo de permeado, Lp é a permeabilidade e PTM é a pressão transmembrana.

Figura 8 Determinação da permeabilidade através da relação entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana.



Fonte: Streit (2011)

Por meio da reta que relaciona o fluxo de permeado com a pressão transmembrana (figura 8) também é possível identificar a ocorrência da formação de uma camada de gel, quando a reta sofre desvios da linearidade, consequências do fenômeno conhecido por polarização por concentração, ou de precipitações do soluto sobre a membrana (ARMOA & JAFELICCI, 2011)

A rejeição constitui-se de um importante parâmetro de avaliação da eficiência do processo de nanofiltração na remoção do soluto de interesse. A rejeição percentual é obtida através da equação 3.

$$R (\%) = \left(\frac{C_a - C_p}{C_a} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde, $R (\%)$ é a porcentagem de rejeição do soluto de interesse; C_a é a concentração do soluto de interesse na alimentação e C_p é a concentração do soluto de interesse no permeado.

Neste estudo foram avaliadas as rejeições de duas membranas comerciais de nanofiltração ao fármaco Atenolol e a sua permeabilidade em diferentes concentrações.

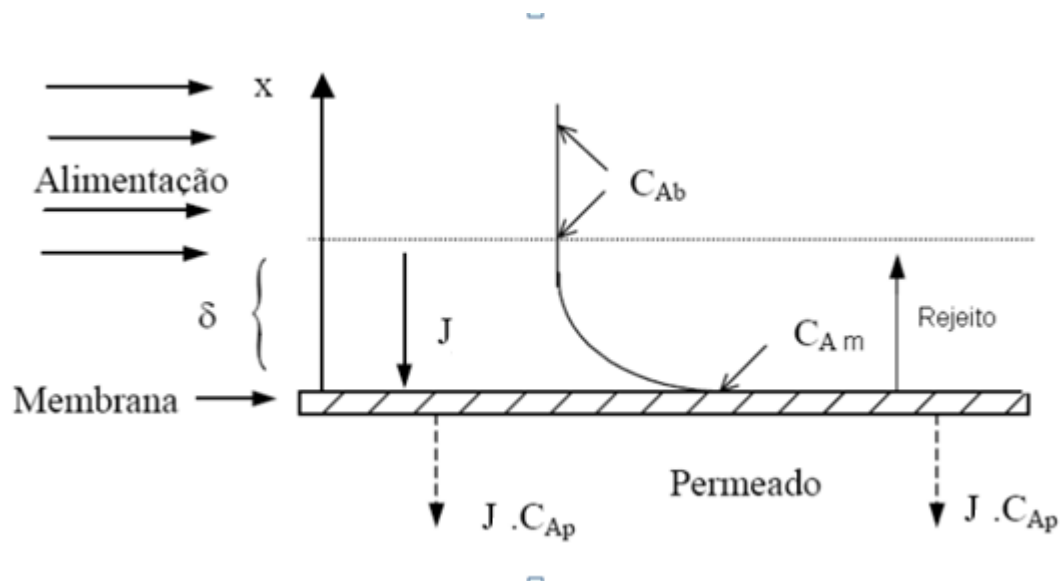
3.7.3 Polarização por concentração.

Os processos de separação por membranas sofrem com o acúmulo de soluto sobre a superfície da membrana. Em estado estacionário, o fluxo convectivo de um soluto A oriundo do seio da solução de alimentação se dá simultaneamente ao fluxo difusivo do soluto A rejeitado na interface alimentação/membrana para o seio da solução de alimentação. Assim, cria-se um perfil de concentração de soluto rejeitado desde a superfície da membrana até o seio da alimentação. Tal fenômeno é conhecido como polarização por concentração (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006; STREIT, 2011).

A polarização por concentração é intrínseca aos processos de separação por membranas, sendo responsável pela redução no transporte através da membrana (um dos principais fatores limitantes do processo). A presença deste fenômeno está associada a condições de operação e características das membranas, sendo mais significativa em elevadas concentrações de soluto, membranas com maiores rejeições ou que apresentam maiores fluxos de permeado (SPIEGLER, 1971; MORÃO *et al.*, 2008; STREIT, 2011).

A figura 9 apresenta um modelo esquemático de como se dá a ocorrência da polarização por concentração.

Figura 9 Modelo esquemático da polarização por concentração.



Fonte: Streit (2011)

Onde C_{Ab} é a concentração do soluto A na alimentação, C_{Am} é a concentração do soluto A na superfície da membrana, C_{Ap} é a concentração do soluto A no permeado, J_p é o fluxo de permeado e δ é a espessura da camada sub-laminar onde se desenvolve o perfil de concentração de soluto.

A polarização por concentração pode ser quantificada através de modelos de transferência de massa, sendo eles: o modelo do filme, o modelo das resistências em série, o modelo de gel e o modelo osmótico (PORTER, 1990; SCHÄFER *et al.*, 2004; HABERT *et al.*, 2006; PEREIRA, 2010). Neste estudo foi utilizado o modelo do filme para o cálculo do coeficiente de transferência de massa e posterior avaliação da polarização por concentração.

3.7.4 Modelo do filme

No modelo do filme considera-se que o filme é uma camada laminar e estacionária na interface solução/membrana e que toda a transferência de massa se dá através deste, apenas por difusão (PEREIRA, 2010). Portanto, o balanço de massas do soluto A em um elemento diferencial de volume situado nessa camada resulta em:

$$J \cdot C_{Ap} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + J \cdot C_A \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, $J \cdot C_{Ap}$ é o fluxo convectivo do soluto A proveniente do seio da solução; $-D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$ é o fluxo difusivo do soluto A rejeitado na interface alimentação/membrana para o seio da solução; e $J \cdot C_A$ é o fluxo de permeado do soluto A (MINHALMA, 2001)

$$x = 0 \rightarrow C_A = C_{Am} \quad \text{Eq.(5)}$$

$$x = \delta \rightarrow C_A = C_{Ab} \quad \text{Eq.(6)}$$

Integrando a equação (4) nas condições de contorno (5) e (6) obtêm-se a equação (7):

$$J = \frac{D_{AB}}{\delta} \ln \frac{(C_{Am} - C_{Ap})}{(C_{Ab} - C_{Ap})} \quad \text{Eq.(7)}$$

Pela teoria do filme o coeficiente de transferência de massa (k) pode ser expresso através da equação (8):

$$k = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad \text{Eq. (8)}$$

A equação geral que representa a polarização de concentração é então obtida através da substituição da equação (8) na equação (7):

$$\frac{(C_{Am} - C_{Ap})}{(C_{Ab} - C_{Ap})} = e^{\frac{J}{k}} \quad \text{Eq.(9)}$$

Desta forma, para a determinação da concentração de soluto sobre a membrana (C_{Am}) é necessário determinar o coeficiente de transferência de massa (k). Para isto, existem na literatura várias correlações semi-empíricas que podem ser aplicadas. A determinação do coeficiente de transferência de massa depende das condições hidrodinâmicas da alimentação,

da geometria do sistema e das propriedades físico-químicas da solução (PORTER, 1990; BAKER, 2004).

Usualmente, k é obtido da forma adimensional por meio do número de Sherwood (Sh):

$$Sh = \frac{k \cdot de}{D_{AB}} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad \text{Eq.(10)}$$

Onde a , b , e c são coeficientes empíricos que dependem do sistema em estudo, de é o diâmetro equivalente, Re é o número de Reynolds e Sc é o número de Schmidt.

Neste estudo, o cálculo do coeficiente de transferência de massa (k) e a posterior determinação de C_{Am} foi realizado através do ajuste de dados experimentais obtidos na célula de teste de permeação. Para isto, utilizou-se a equação (11), empregada por Giacobbo *et al.* (2018) para a mesma célula de permeação deste trabalho.

$$\ln\left(\frac{1-R}{R}\right) = \ln\left(\frac{1-R'}{R'}\right) + \frac{1}{k} \times J \quad \text{Eq.(11)}$$

$$R = \frac{C_{Ab} - C_{Ap}}{C_{Ab}} \quad \text{Eq. (12)}$$

$$R' = \frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Am}} \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde, R é o coeficiente de rejeição observada, dado pela equação (12), R' é o coeficiente de rejeição intrínseco, dado pela equação (13), e J_p é o fluxo de permeado.

A regressão linear dos valores experimentais $\ln\left(\frac{1-R}{R}\right)$ vs J resulta em uma reta cuja inclinação é $\frac{1}{k}$. A expressão $\ln\left(\frac{1-R'}{R'}\right)$, que é a intercepção na origem, possibilita definir R' .

Desta forma, com o valor de k é possível determinar a concentração de soluto próximo a superfície da membrana e prever os efeitos causados pela polarização por concentração, como, por exemplo, a ocorrência de fouling e suas consequências.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todo o desenvolvimento deste trabalho foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A seguir, estão apresentados os reagentes e materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como as metodologias e equipamentos.

4.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados apresentam pureza de grau analítico. Para a avaliação da rejeição a sais foram utilizados: cloreto de sódio (NaCl , 99% Dinâmica[®]), sulfato de sódio (Na_2SO_4 , 99%, Dinâmica[®]), cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Vetec) e sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98%, Dinâmica[®]). Para ajuste de pH e preparação de solução de limpeza foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Dinâmica[®]) e hidróxido de sódio (NaOH , 98%, Êxodo Científica). O fármaco Atenolol (99% de pureza) foi adquirido em uma farmácia local (Porto Alegre/RS). Água destilada e deionizada com condutividade inferior a $5 \mu\text{S cm}^{-1}$ e pH 7 foi utilizada para o preparo de todas as soluções de trabalho.

4.2 Solução de Atenolol

A solução de trabalho contendo Atenolol foi preparada através da dissolução em um litro de água destilada e deionizada (condutividade inferior a $5 \mu\text{S cm}^{-1}$ e pH 7) de 10 mg ou 20 mg do fármaco (pesados em uma balança analítica). A escolha da concentração de Atenolol da solução de trabalho (10 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1}) se deu em função de ser a concentração do fármaco presente em um efluente hospitalar (HARO *et al.*, 2017) e em um efluente da indústria farmacêutica (BAYDUM, 2012). As soluções foram preparadas em balões volumétricos e utilizadas no mesmo dia em que era realizado o ensaio.

4.3 Membranas

Para a realização deste estudo foram utilizadas membranas comerciais de nanofiltração de folha plana produzidas pela Dow Filmtec™ (Dow Chemical Company). Duas membranas foram empregadas neste estudo, a NF 90 e a NF 270. Ambas as membranas são compostas por uma camada suporte de poliéster, uma camada intermediária de polissulfona e uma camada superior ultrafina de poliamida, sendo a NF 90 com uma camada ultrafina de poliamida aromática e a NF 270 com uma camada ultrafina mista de poliamida alifática e aromática. A tabela 5 apresenta as características destas membranas.

Tabela 5 Características das membranas em estudo

Membrana	Composição da camada superior^a	Massa molar de corte^b	pH de trabalho^a	Temperatura máxima de trabalho^a	Pressão máxima de trabalho^a
NF 90	Poliamida	200-400	2-11	45°C	41 bar
NF 270	Poliamida	200-400	2-11	45°C	41 bar

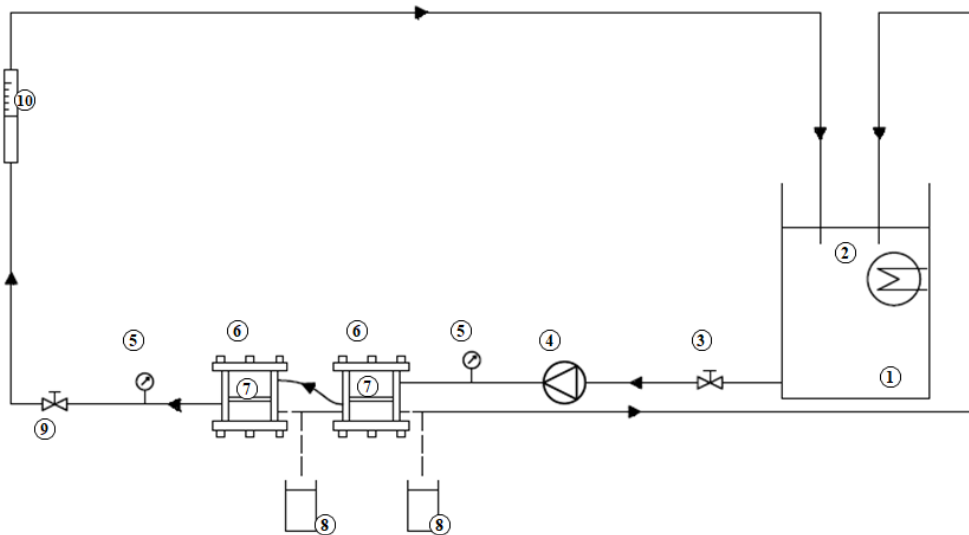
Fonte: ^aDOW Filmtec; ^bMohammad *et al* (2015)

Uma única amostra da membrana NF 270 foi utilizada durante todo o decorrer deste estudo, enquanto que para a NF 90, na segunda parte deste estudo, foram utilizadas duas amostras da mesma membranas. Por se tratarem de membranas anisótropicas, mesmo sendo membranas de mesma composição e lote (no caso da NF 90), as três membranas passaram pela etapa de caracterização, tal como rejeição a sais e permeabilidade hidráulica, obtendo-se valores distintos para as três membranas.

4.4 Equipamento de nanofiltração

Para a realização dos experimentos utilizou-se um equipamento de bancada semelhante ao utilizado por Giacobbo (2015). Este equipamento é composto por um tanque de alimentação de PVC com capacidade máxima de 5 litros; um trocador de calor composto por uma serpentina de aço inoxidável acoplada a um banho ultratermostático (Nova Ética, modelo 521/3D) com ajuste de temperatura entre -30 e 100 °C; uma bomba de diafragma (Hydra Cell) com um regulador de potência (marca Moton); um amortecedor de pulsação (Blacoh); dois manômetros com escala de 0-40 bar (marca AYO) colocados entre as células de permeação; duas células de permeação; uma válvula reguladora de pressão (marca Hoke) e um rotâmetro com faixa de operação de 0,5 a 6,5 L min⁻¹ (Applitech) colocado no final da corrente de retido. A figura 10 apresenta um modelo esquemático do sistema.

Figura 10 Modelo esquemático do equipamento de nanofiltração.

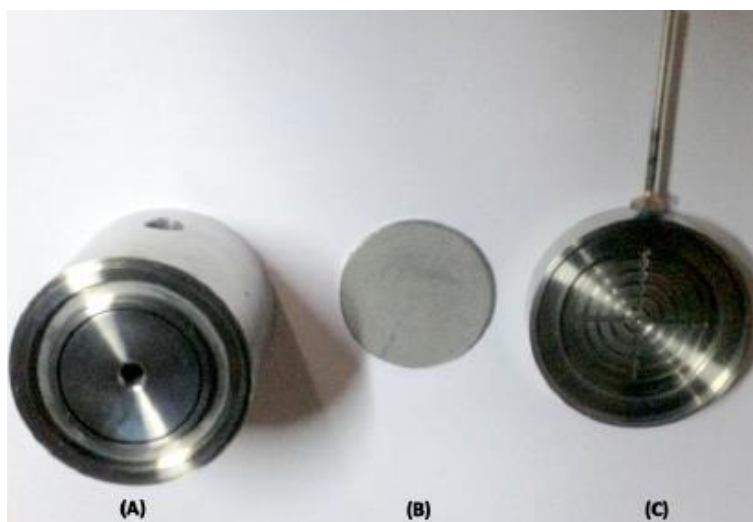


Onde: (1) tanque de alimentação; (2) trocador de calor acoplado a um banho ultratermostático; (3) válvula; (4) bomba; (5) manômetro; (6) células de permeação; (7) membranas; (8) coletor de permeado; (9) válvula reguladora de pressão; (10) rotâmetro.

As células de permeação utilizadas foram construídas no instituto de física da UFRGS de acordo com o projeto elaborado nos laboratórios do Dr. Matsuura e Dr. Sourirajan do *National Research Council* de Ottawa/Canadá. Os projetos foram gentilmente cedidos pela Dr^a. Maria Norberta de Pinho do Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal.

As células são fabricadas em aço inoxidável e possuem área de permeação de 14,5 cm² (Figura 11).

Figura 11 Células de permeação compostas por 3 partes: (a) câmara pressurizada, entrada da alimentação, (b) suporte da membrana em aço poroso e (c) saída do permeado



Fonte: Trindade (2014)

A operação do equipamento de nanofiltração pode ser dividida em quatro etapas, sendo elas: início da operação, estabilização do sistema, coleta das amostras e término da operação. No início da operação primeiramente alimenta-se o tanque de alimentação com 4 litros da solução a ser filtrada, após isso se liga o banho termostático e ajusta-se a temperatura para 25°C. Libera-se a válvula do tanque de alimentação e abre-se parcialmente a válvula reguladora de pressão de modo que a pressão do sistema seja a mínima possível. Com o controlador de potência posicionado no mínimo pode-se ligar a bomba, após isso, ajusta-se a pressão desejada e a velocidade de circulação por meio do regulador de potência da bomba e da válvula reguladora de pressão.

Na etapa de estabilização do sistema os permeados são repostos ao tanque de alimentação, (recirculando no sistema) afim de que as condições de operação como pressão,

temperatura e velocidade de circulação sejam estabilizadas. O tempo de estabilização deste estudo foi de 30 minutos, empregado a cada mudança de pressão avaliada.

Após a estabilização do sistema, é realizada a coleta das amostras. Como todos os ensaios foram realizados em modo de recirculação total, ou seja, o permeado retornava ao tanque de alimentação juntamente com o concentrado, a retirada de amostra era apenas o suficiente para as determinações analíticas, em torno de 25 mL. O procedimento para coleta das amostras e determinação do fluxo mássico foi realizado da seguinte forma: frascos secos foram pesados em uma balança técnica (Modelo AS2000C, Marte) com capacidade máxima de 2000 g e precisão de 0,01 g, após isso foram coletadas as amostras e mediu-se o tempo da coleta com um cronômetro digital (Modelo AK68, AKSO) para o cálculo do fluxo mássico (equação 4).

$$J_p = \frac{mf - mi}{t \times Am} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde: J_p é o fluxo mássico de permeado em $\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, mf é a massa final do frasco com o permeado; mi é a massa inicial do frasco sem permeado, t é o tempo em horas e Am é a área útil da membrana em m^2 .

Realizado o recolhimento das amostras, passa-se ao término da operação, que consiste basicamente no desligamento do sistema, efetuado da seguinte maneira: reduz-se gradualmente a pressão e a vazão de recirculação por meio da válvula reguladora de pressão e do regulador de frequência da bomba, quando o sistema estiver despressurizado desliga-se a bomba e encerra-se o processo.

4.5 Experimentos de nanofiltração

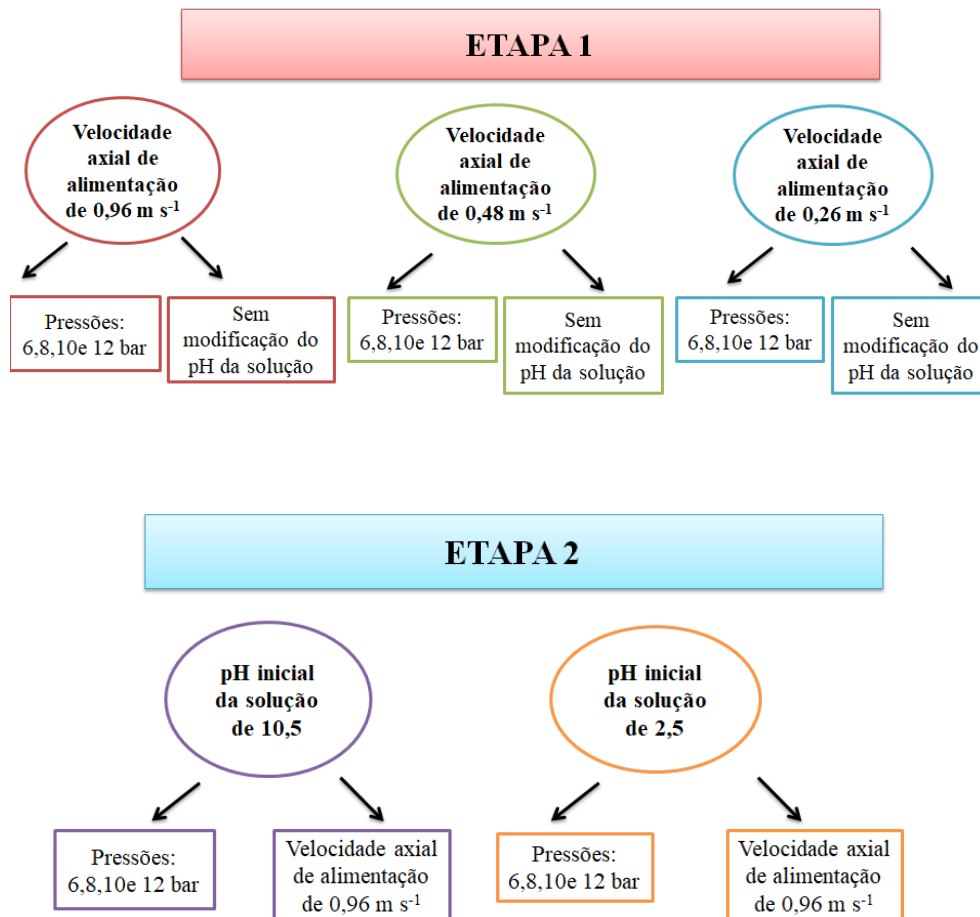
Primeiramente as membranas foram submetidas ao ensaio de compactação que visa evitar futuros efeitos da pressão sobre as membranas. Para isto, recirculou-se em modo de recirculação total água destilada e deionizada a uma pressão de 15 bar durante o período de 3 horas. A determinação da permeabilidade hidráulica das membranas foi realizada logo após a

compactação recirculando água destilada e deionizada nas pressões de 15, 12, 10, 8 e 6 bar com vazão de alimentação de 200 L min⁻¹.

Após a determinação da permeabilidade hidráulica foram realizados os ensaios de rejeição a sais. Foram avaliados os seguintes sais: NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ e MgSO₄. Para tal, foram preparadas soluções na concentração de 2 g L⁻¹ dos sais em estudo. A solução foi circulada no sistema em modo de recirculação total a uma pressão de 10 bar e vazão de alimentação de 200 L h⁻¹. A rejeição foi calculada através da equação 3. Para a determinação da concentração inicial e concentração do permeado foram utilizadas curvas de calibração (concentração do sal vs condutividade) apresentadas no anexo A. Após cada ensaio de rejeição foi realizada a limpeza do sistema até a permeabilidade hidráulica da membrana atingir no mínimo 90% da permeabilidade inicial.

Os ensaios com o Atenolol foram realizados em duas etapas, conforme o diagrama abaixo (Figura 12). Todos os ensaios com o Atenolol foram realizados em duplicata.

Figura 12 Diagrama das etapas desenvolvidas no trabalho



Fonte: O autor

Primeiramente foi avaliado o comportamento do fármaco em três velocidades axiais de alimentação, sendo a velocidade mais alta ($0,96 \text{ m s}^{-1}$) a mesma utilizada por Giacobbo (2015) com mesmo equipamento, enquanto que a segunda é a metade da primeira ($0,48 \text{ m s}^{-1}$) e a terceira é a metade da segunda ($0,24 \text{ m s}^{-1}$). Posteriormente foi determinado o coeficiente de transferência de massa (k) e a concentração de soluto sobre a membrana (C_{Am}) através do ajuste de dados experimentais descritos no item 3.7.4 (modelo do Filme).

As velocidades axiais de alimentação foram determinadas através da equação 5. Essa equação foi desenvolvida por Rosa (1995) *apud* Giacobbo (2015), para as mesmas células de filtração utilizadas neste estudo. Para chegar à equação, Rosa (1995) calculou a área da seção transversal da câmara de alimentação para poder calcular a velocidade característica da

circulação axial de alimentação e correlacionou essa velocidade com a vazão de circulação da alimentação (GIACOBBO, 2015).

$$u = 1,723 \times 10^4 Q \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde u é a velocidade tangencial de alimentação em m s^{-1} e Q é a vazão de circulação da alimentação em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

Após esses ensaios, verificou-se a velocidade tangencial de alimentação com os melhores valores de rejeição e com essa velocidade foram realizados os ensaios da etapa 2, que consistem na mudança do pH inicial da solução com o Atenolol.

4.6 Limpeza do sistema

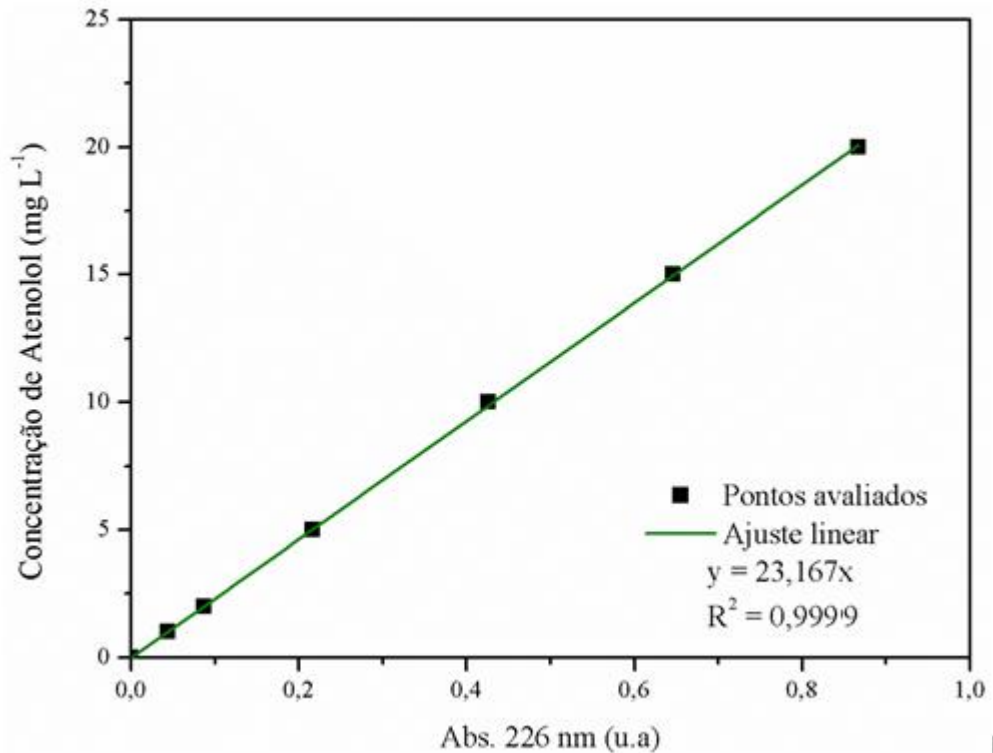
A limpeza do sistema e das membranas foi realizada imediatamente após o término dos ensaios de filtração. Passou-se água deionizada no sistema a uma temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$, vazão de alimentação de 300 L h^{-1} e sem pressão em três intervalos de 10 min, sendo a mesma descartada a cada intervalo. Outra água deionizada foi passada no sistema durante 20 min nas mesmas condições iniciais. Após isso se verificou a permeabilidade hidráulica das membranas, se esta estivesse abaixo de 90% da permeabilidade hidráulica inicial era realizada a limpeza química (com solução alcalina de NaOH 0,1%), conforme indicação do fabricante. Para limpeza química, a solução com NaOH foi recirculada no sistema a uma temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$, vazão de alimentação de 300 L h^{-1} e sem pressão durante 30 min. Após isso foi recirculado água deionizada até que o pH da alimentação e do permeado atingissem a neutralidade.

4.7 Determinações analíticas

Diferentes parâmetros foram avaliados nas amostras coletadas. São eles: pH, condutividade, espectroscopia de UV/Visível e carbono orgânico total (COT), descritos abaixo.

- pH: o pH foi aferido através do método potenciométrico utilizando um pHmetro Digimed modelo DM-32 previamente calibrado com as soluções tampão de pH 4, 7 e 10 fornecidas pelo fabricante do equipamento.
- Condutividade: medida diretamente por meio de um condutivímetro portátil AKASO modelo AK-8306 previamente calibrado com soluções padrões fornecidas pelo fabricante do equipamento.
- UV/Visível: Um espectrofotômetro T80+ UV/Vis (PG Instruments) e cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm foram utilizados para medir a absorvância. Primeiramente foi realizada uma varredura do espectro de uma solução de Atenolol com concentração de 20 mg L⁻¹, a absorvância máxima ocorreu no comprimento de onda de 226 nm, correspondente ao encontrado na literatura (Farmacopeia Brasileira, 2005; Weich, 2007). Assim, para determinar a concentração de Atenolol nas amostras uma curva de calibração de absorvância *vs* concentração foi traçada (figura 13).

Figura 13 Curva de calibração para a determinação da concentração de Atenolol através da Abs. 226 nm



- Carbono Orgânico Total (COT): As análises de COT foram realizadas no equipamento TOC-LCPH (Shimadzu) equipado com um amostrador automático, pelo método *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC) que representa o carbono orgânico não volátil presente na amostra. O resultado da análise representa a média de três medidas, com erro inferior a 2%.

Também, a fim de caracterizar as membranas após seu uso no estudo, foram empregadas as seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada horizontal (FT-IR/HATR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). Descritas a seguir:

- *FT-IR/HATR*: Após a realização de todos os ensaios de permeação as membranas foram caracterizadas a fim de identificar possíveis alterações estruturais por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total

atenuada horizontal (FT-IR/HATR). As amostras foram preparadas e analisadas no laboratório de polímeros (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Primeiramente foi realizada a remoção da umidade em um dessecador a vácuo com aquecimento, marca Selecta® e modelo Vacuo-Temp 4000474. Para obtenção dos espectros, utilizou-se um espectrofotômetro FT-IR da marca Perkin Elmer®, modelo Spectrum 1000, em temperatura e umidade controladas.

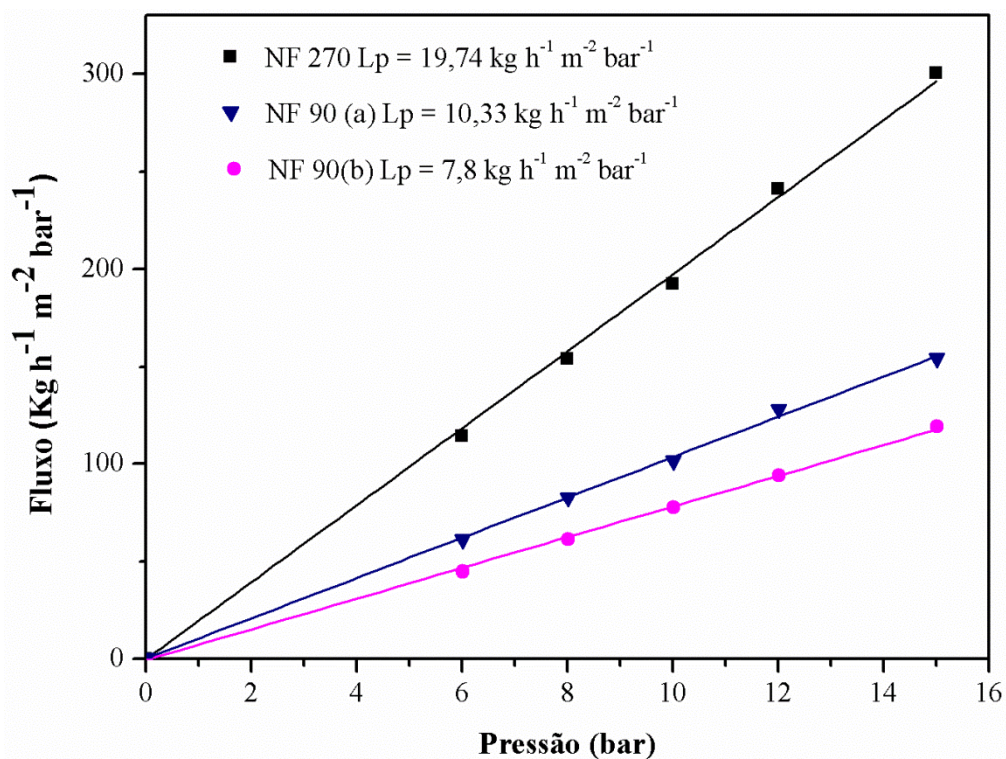
- **Análise termogravimétrica (TGA):** Depois de realizados todos os ensaios, a análise termogravimétrica foi realizada no laboratório de polímeros (LAPOL) da UFRGS. Tal análise visa identificar a temperatura de degradação da membrana, e determinar a ocorrência de material orgânico ou inorgânico presente na membrana usada, tendo em vista que o TGA analisa a perda de massa com o aumento da temperatura. A análise foi realizada no equipamento TGA Q50/TA instruments, em atmosfera de nitrogênio com rampa de aquecimento de 20 °C/min entre a temperatura ambiente e 940 °C
- **MEV/ EDS:** A microscopia eletrônica de varredura também foi realizada no Laboratório de Polímeros (LAPOL) da UFRGS. As análises foram feitas por um microscópio eletrônico de varredura Phenom World 100-017/Thermo Fisher Scientific. As amostras analisadas foram secas e não foram submetidas a nenhum tratamento para torná-las condutoras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das membranas: permeabilidade hidráulica e rejeições a sais.

Após o ensaio de compactação, foi determinada a permeabilidade hidráulica (L_p) através da medida do fluxo de permeado obtido nas pressões de 15, 12, 10, 8 e 6 bar. O valor da permeabilidade hidráulica foi obtido por meio da relação entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana (VIANA, 2004), sendo $10,33 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ para a NF 90(a), $7,8 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ para a NF 90(b) e $19,74 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ para a NF 270, apresentados na figura 14. Na primeira etapa deste trabalho foram utilizadas apenas as membras NF 270 e a NF 90(a). Já na segunda etapa, foi avaliada também a NF 90(b) pelo motivo detalhado a frente no item 5.5.

Figura 14 Permeabilidade hidráulica das membranas NF 90 (a), NF 90 (b) e NF 270



Como já discutido no ítem 4.2, por se tratar de membranas anisotrópicas, mesmo sendo membranas iguais (como é o caso da NF 90) elas apresentam permeabilidades hidráulica diferentes, sendo necessária uma nova caracterização sempre que uma nova membrana é utilizada.

Os resultados referentes à rejeição a sais assemelham-se aos valores descritos na literatura conforme apresenta a tabela 6. Os ensaios foram realizados conforme descrito no ítem 4.4 de materiais e métodos.

Tabela 6 Porcentagem de rejeição a sais.

Sal	Rejeição (%) NF 90 (a)	Rejeição (%) NF 90 (b)	Rejeição (%) NF 90 (Azäis et al,2014)	Rejeição (%) NF270	Rejeição (%) na Literatura NF 270
NaCl	90,0	90,0	88	48,9	48 (Streit, 2011)
Na ₂ SO ₄	97,5	-	98	96,5	96,8 (Giacobbo,2015)
MgCl ₂	96,2	-	94	86,0	84,3(Giacobbo,2015)
MgSO ₄	96,2	96,0	98	93,8	98,2(Giacobbo,2015)

Ambas as membranas apresentam altos valores de rejeição aos sais em estudo. A NF 90 por se tratar de uma mebrana com tamanho de poro menor, apresenta melhores valores de rejeição quando comparada a NF 270, chega a 90% de rejeição a NaCl, enquanto que a NF 270 se aproxima dos 50% de rejeição ao mesmo sal.

5.2 Permeabilidades às soluções nas diferentes velocidades axiais

A permeabilidade à solução foi avaliada para as concentrações de 10 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹ de Atenolol, nas velocidades axiais de alimentação de 0,96 m s⁻¹, 0,48 m s⁻¹ e 0,24 m s⁻¹ nas pressões de 12, 10, 8 e 6 bar. Os resultados obtidos para a NF 90(a) são apresentados na figura 15 juntamente com a permeabilidade hidráulica da membrana. Os resultados obtidos para a NF 270 e sua permeabilidade hidráulica são apresentados na figura 16.

Observa-se que para a NF 270 as permeabilidades são maiores do que para a NF 90(a), que resulta em um maior fluxo de permeado com o aumento da PTM. Outro ponto a ser observado na NF 270 é a diminuição dos fluxos de permeado com o aumento da concentração de Atenolol na solução, resultando em menores valores de permeabilidade à solução, podendo haver uma relação entre a concentração de soluto e a permeabilidade a solução. Isto é, para a NF 270 quanto maior a concentração de Atenolol menor é a permeabilidade a solução.

Contudo para a NF 90(a) os fluxos de permeado independem da concentração de Atenolol, isto é, apresenta valores semelhantes tanto para a concentração de 10 mg L^{-1} quanto para a concentração de 20 mg L^{-1} .

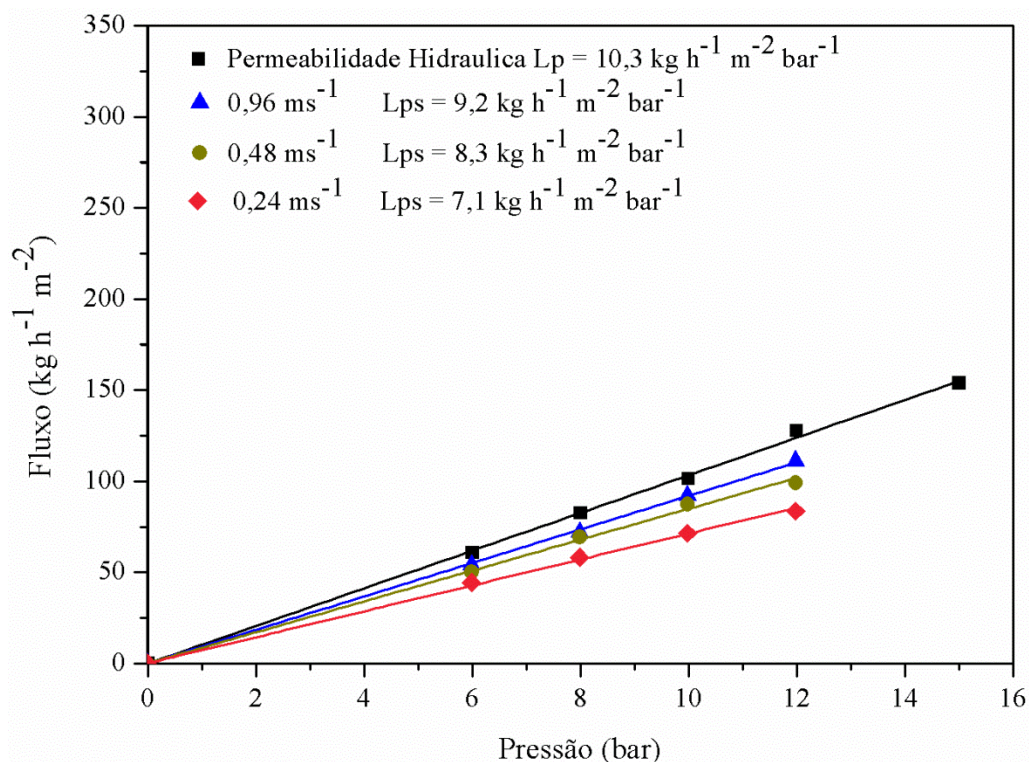
Por apresentarem tamanhos de poros distintos, a NF 270 é uma membrana com tamanho de poro na ordem de $0,84 \text{ nm}$, enquanto que a NF 90 apresenta poros na ordem de $0,68 \text{ nm}$ (considerada uma membrana “mais apertada”) (NGHIEM, 2005). Logo, o fluxo de permeado para a NF 270 sofre influência da concentração da solução, ou seja, quanto mais concentrada a solução menores são os valores dos fluxos de permeado (figura 16). Já para a NF 90, o fluxo de permeado não sofre influência da concentração uma vez que por se tratar de uma membrana com menor tamanho de poros o soluto não passa facilmente, independente da concentração do mesmo (figura 15).

Pode-se observar também que para a concentração de 10 mg L^{-1} , para ambas as membranas em estudo, nas pressões mais baixas o fluxo de permeado apresenta resultados muito próximos independente da velocidade tangencial de trabalho, enquanto que a medida que aumenta-se a pressão o fluxo de permeado aumenta no sentido da menor velocidade tangencial para a maior. Sendo assim, para baixas pressões o fluxo de permeado é praticamente o mesmo independente da velocidade tangencial aplicada.

Outro fator importante na permeabilidade é que em ambas as membranas e em todas as concentrações avaliadas e velocidades axiais de alimentação, a mesma apresenta tendência linear o que indica a possibilidade de não ocorrência de precipitações sobre as membranas (DÉON *et al.*, 2013).

Figura 15 Permeabilidade hidráulica e permeabilidade à solução para a NF 90(a), nas diferentes velocidades axial de circulação. Concentração de 10 mg L⁻¹(a) e 20 mg L⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C.

(a)



(b)

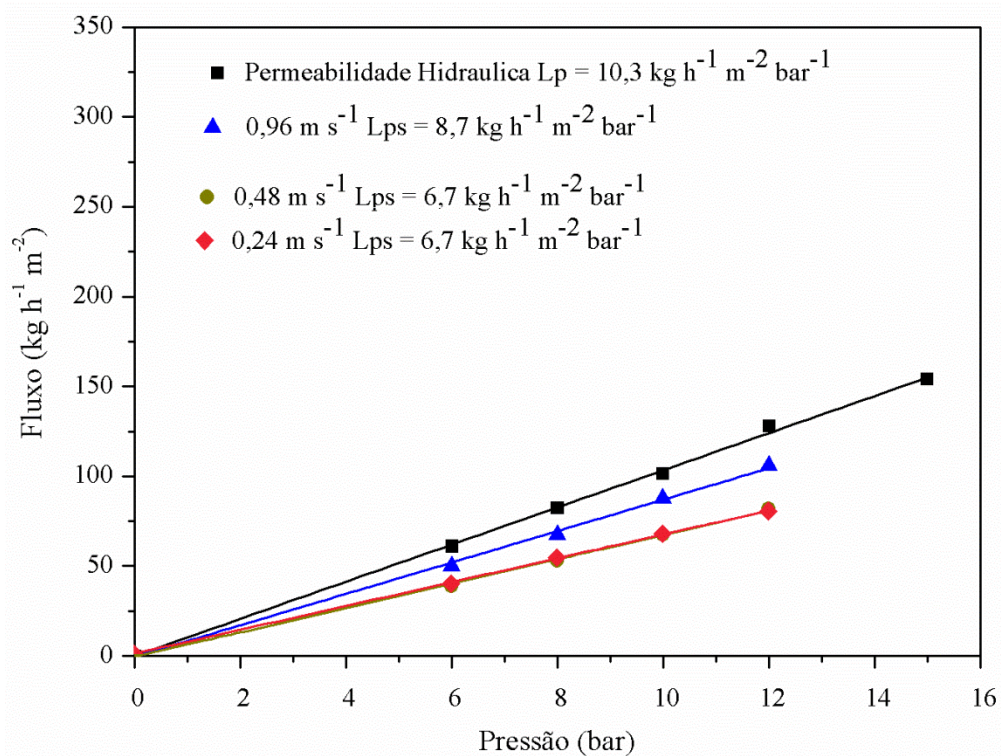
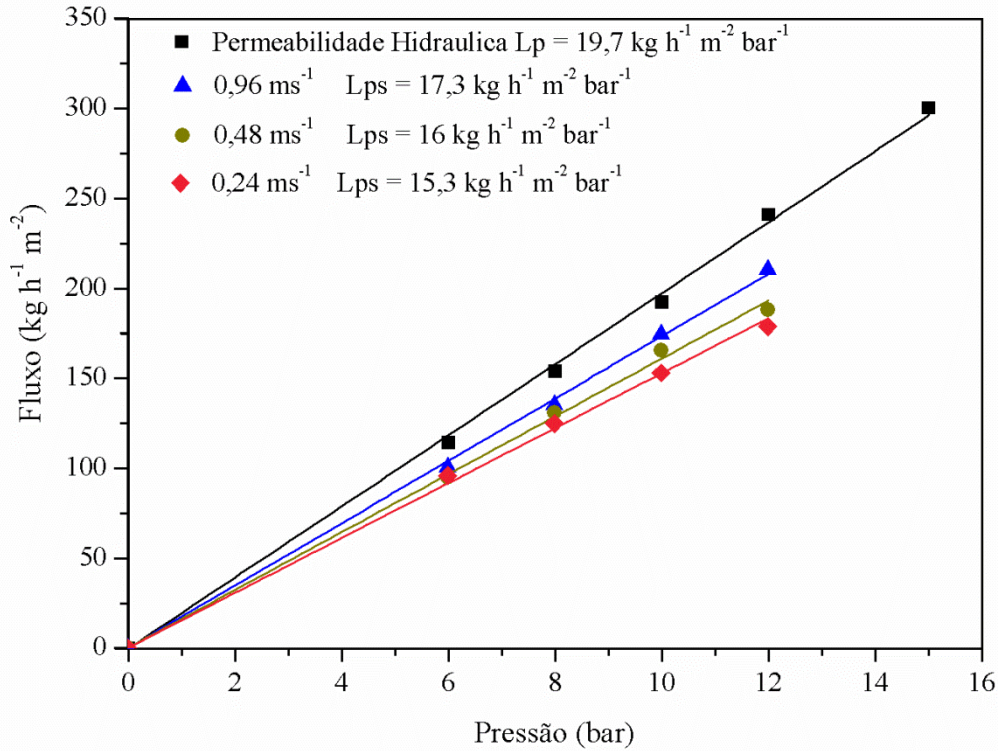
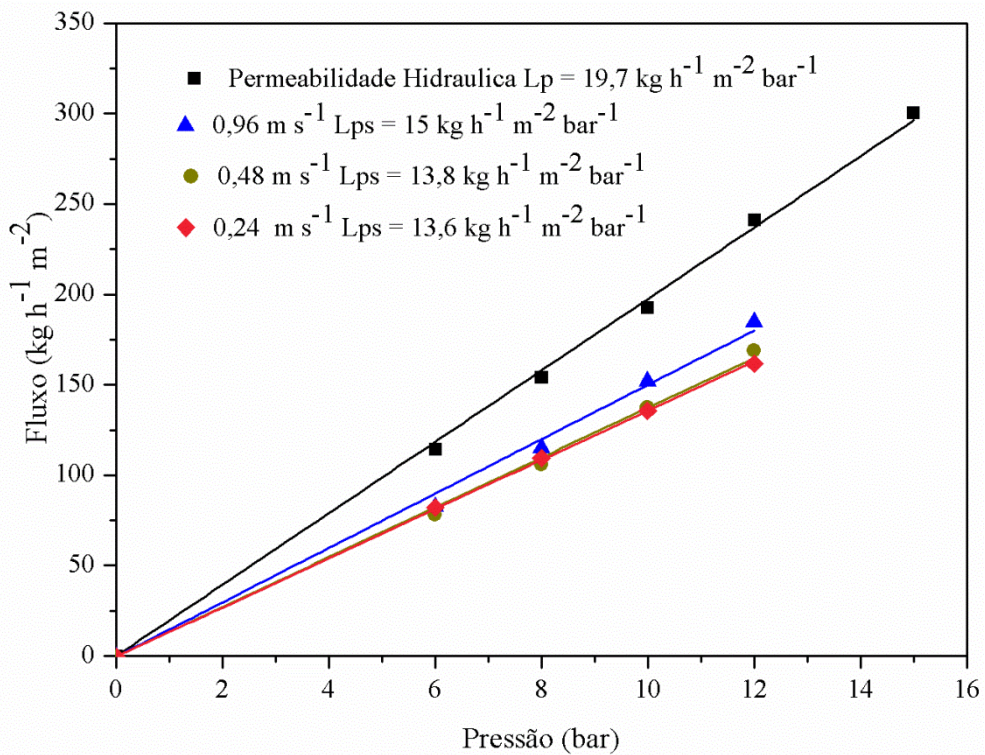


Figura 16 Permeabilidade hidráulica e permeabilidade à solução para a NF 270, nas diferentes velocidades axiais de circulação. Concentração de 10 mg L⁻¹ (a) e 20 mg L⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C.

(a)



(b)



Além disso, a solução de concentração de 20 mg L^{-1} para ambas as membranas apresentou permeabilidade a solução iguais tanto para a velocidade tangencial de circulação de $0,48 \text{ m s}^{-1}$ quanto para a velocidade tangencial de circulação de $0,24 \text{ m s}^{-1}$ (figura 15b e figura 16b). Isto deixa evidente que o fluxo de permeado e consequentemente a permeabilidade à solução não foi influenciado por essas velocidades axiais de alimentação. Porém, para a menor concentração (10 mg L^{-1}) constata-se que quanto menor a velocidade tangencial de circulação, menor será o fluxo de permeado e a permeabilidade à solução, isto tanto para a NF 90 quanto para a NF 270 (figura 15a e figura 16a).

É preferível trabalhar com uma velocidade tangencial de alimentação maior, uma vez que evita problemas como a polarização por concentração e consequentemente o fouling, que diminui a vida útil da membrana (FARIDIRAD et al., 2014). Além disso, neste caso, uma velocidade tangencial maior permite um maior fluxo de permeado tornando o processo mais produtivo.

5.3 Coeficiente de transferência de massa e concentração de soluto sobre a membrana (C_{Am})

Neste estudo foi calculado o coeficiente de transferência de massa e posteriormente a concentração de soluto na interface membrana solução através da utilização dos dados experimentais obtidos para a concentração de 10 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} de Atenolol.

Considerando a reta dada por $\ln\left(\frac{1-R}{R}\right)$ vs J_p na qual a inclinação é dada como o inverso do coeficiente de transferência de massa (k) (figura 17, figura 18, figura 19 e figura 20), por meio de regressão linear com os dados experimentais foi possível determinar k para ambas as membranas nas três velocidades axiais de alimentação em estudo. Os valores de k são apresentados na tabela 7 para a concentração de 10 mg L^{-1} de Atenolol e na tabela 8 para a concentração de 20 mg L^{-1} de Atenolol.

Figura 17 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 270, concentração de Atenolol de 10 mg L^{-1} .

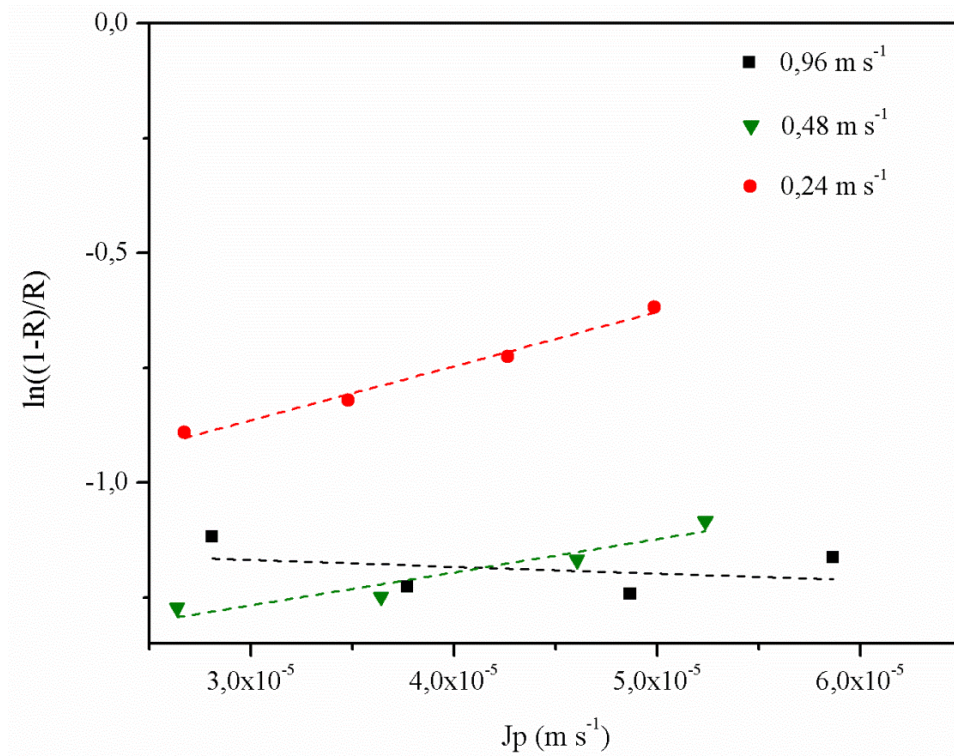


Figura 18 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 90(a), concentração de Atenolol de 10 mg L^{-1} .

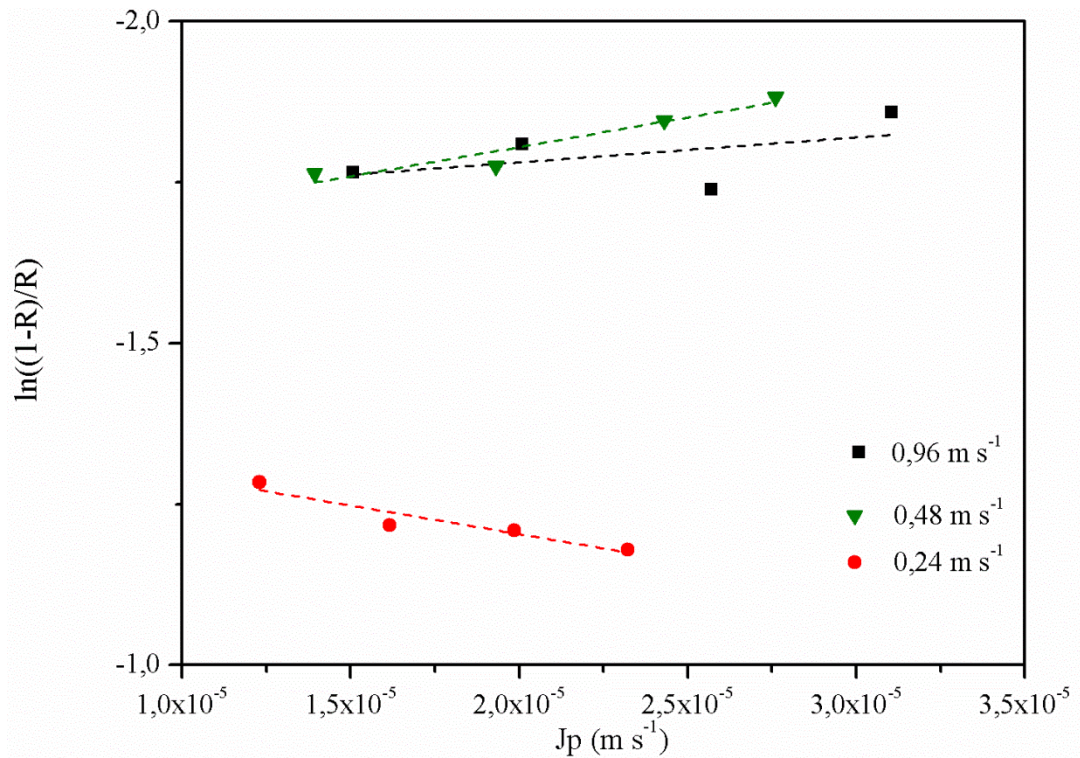


Figura 19 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 270, concentração de Atenolol de 20 mg L⁻¹.

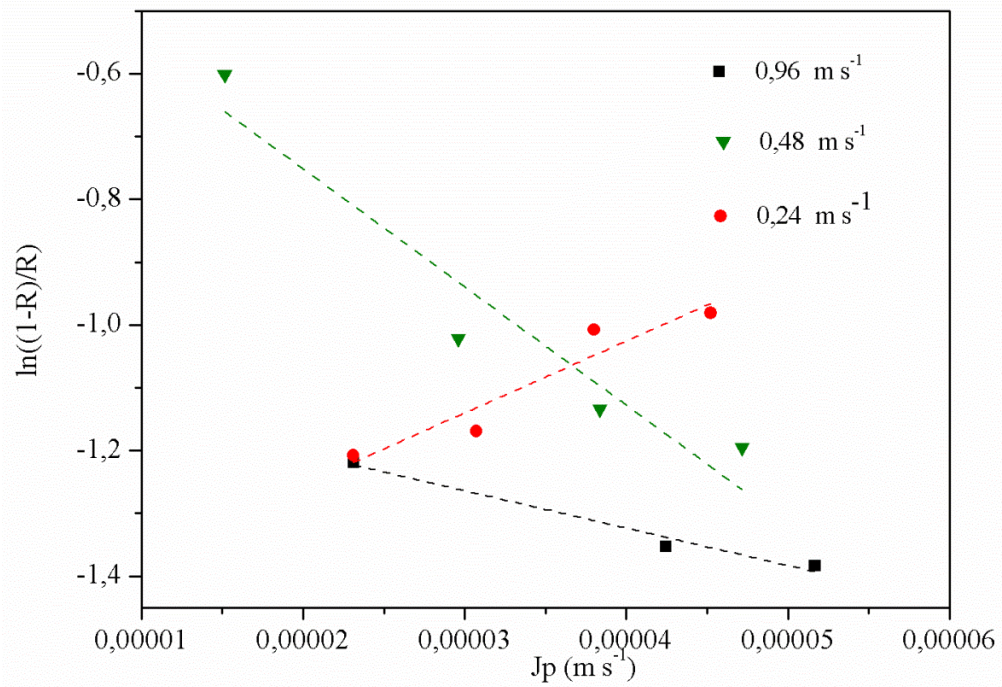


Figura 20 Variação da rejeição observada com o fluxo de permeado nas três velocidades axiais avaliadas para a NF 90(a), concentração de Atenolol de 20 mg L⁻¹.

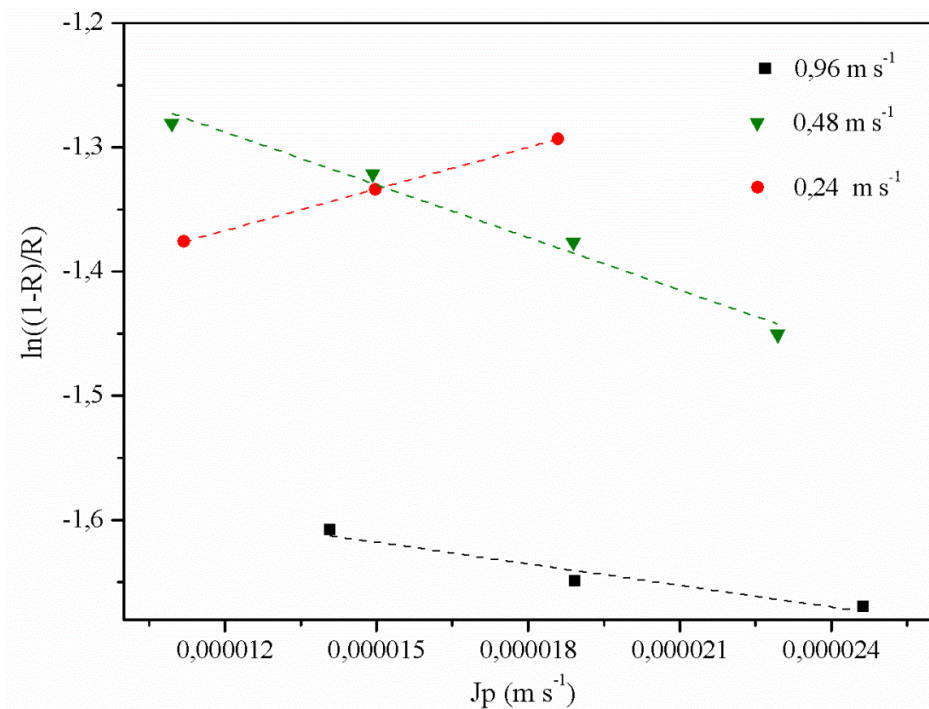


Tabela 7 Coeficiente de transferência de massa (k) obtido para a NF 90(a) e NF 270 para as três velocidades axiais de alimentação avaliadas, concentração de Atenolol de 10 mg L⁻¹

Velocidade tangencial de alimentação (m s ⁻¹)	k x 10 ⁻⁴ (m s ⁻¹)	
	NF 90(a)	NF 270
0,24	1,12	0,84
0,48	1,10	1,39
0,96	2,58	6,91

Tabela 8 Coeficiente de transferência de massa (k) obtido para a NF 90(a) e NF 270 para as três velocidades axiais de alimentação avaliadas, concentração de Atenolol de 20 mg L⁻¹

Velocidade tangencial de alimentação (m s ⁻¹)	k x 10 ⁻⁴ (m s ⁻¹)	
	NF 90(a)	NF 270
0,24	0,89	0,87
0,48	0,70	0,53
0,96	1,73	1,68

Observa-se que na maior velocidade tangencial de alimentação é obtido o maior valor de k, enquanto que, quanto menor a velocidade tangencial de alimentação menor é o coeficiente de transferência de massa, isto tanto para a NF 90(a) quanto para a NF 270 e para ambas as concentrações de Atenolol em estudo.

De acordo com Bader (2006) um valor menor do coeficiente de transferência de massa (k) indica que uma grande parte do soluto que atinge a superfície da membrana permanecerá lá ao invés de se difundir de volta para o seio da solução de alimentação. Isso resulta em um alto fluxo de soluto através da membrana e, conseqüentemente, alta passagem do mesmo e baixa rejeição.

Após determinar o coeficiente de transferência de massa (tabela 7 e tabela 8), foi possível determinar a concentração de soluto (Atenolol) na camada adjacente por meio da equação (9) (item 3.8.4). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 9 para a concentração de 10 mg L⁻¹ de Atenolol e tabela 10 para a concentração de 20 mg L⁻¹ de Atenolol.

É interessante ressaltar que a concentração de soluto (Atenolol) na camada limite, próxima a superfície da membrana, é maior do que a concentração inicial de soluto, este fato se deve ao acúmulo de soluto rejeitado sobre a superfície da membrana.

Tabela 9 Avaliação da polarização por concentração para o fármaco de Atenolol em três velocidades axiais de alimentação e quatro pressões para as membranas NF 270 e NF90(a) concentração inicial de Atenolol de 10 mg L⁻¹.

Velocidade tangencial de alimentação (m s ⁻¹)	Pressão (bar)	NF 270			NF 90(a)		
		C_{Ap} (mg L ⁻¹)	C_{Am} (mg L ⁻¹)	$\frac{(C_{Am} - C_{Ap})}{(C_{Ab} - C_{Ap})}$	C_{Ap} (mg L ⁻¹)	C_{Am} (mg L ⁻¹)	$\frac{(C_{Am} - C_{Ap})}{(C_{Ab} - C_{Ap})}$
0,24	6	2,56	11,07	1,37	1,90	9,57	1,12
	8	2,69	11,86	1,51	2,00	9,82	1,16
	10	2,87	12,63	1,65	2,01	10,08	1,19
	12	3,08	13,33	1,80	2,06	10,32	1,23
0,48	6	1,78	9,50	1,21	1,19	9,10	1,14
	8	1,82	10,06	1,30	1,18	9,50	1,19
	10	1,93	10,61	1,39	1,11	9,91	1,25
	12	2,06	10,96	1,46	1,08	10,18	1,29
0,96	6	1,96	8,41	1,04	1,19	8,57	1,06
	8	1,97	8,50	1,06	1,15	8,72	1,08
	10	1,94	8,60	1,07	1,22	8,88	1,10
	12	2,08	8,69	1,09	1,10	9,05	1,13

Tabela 10 Avaliação da polarização por concentração para o fármaco de Atenolol em três velocidades axiais de alimentação e quatro pressões para as membranas NF 270 e NF90(a) concentração inicial de Atenolol de 20 mg L⁻¹.

Velocidade tangencial de alimentação (m s ⁻¹)	Pressão (bar)	NF 270			NF 90(a)		
		C _{Ap} (mg L ⁻¹)	C _{Am} (mg L ⁻¹)	$\frac{(C_{Am} - C_{Ap})}{(C_{Ab} - C_{Ap})}$	C _{Ap} (mg L ⁻¹)	C _{Am} (mg L ⁻¹)	$\frac{(C_{Am} - C_{Ap})}{(C_{Ab} - C_{Ap})}$
0,24	6	3,87	20,72	1,30	3,43	18,79	1,13
	8	3,98	22,21	1,42	3,54	19,44	1,18
	10	4,49	23,52	1,54	3,66	20,06	1,23
	12	4,58	25,09	1,68	3,61	20,76	1,28
0,48	6	5,98	20,40	1,33	3,66	19,02	1,17
	8	4,47	26,03	1,75	3,54	19,94	1,23
	10	4,11	30,27	2,06	3,39	20,93	1,31
	12	3,92	35,25	2,43	3,19	22,04	1,38
0,96	6	3,68	17,99	1,09	2,40	17,32	1,08
	8	3,02	18,93	1,13	2,34	17,75	1,12
	10	3,32	19,84	1,17	2,22	18,29	1,15
	12	3,24	20,80	1,22	1,81	18,84	1,19

Conforme discutido anteriormente, observa-se que na menor velocidade tangencial de alimentação (na qual é obtido o menor valor de k) a concentração de soluto próxima à superfície da membrana é maior. Isto ocorre porque ao invés de retornar ao seio da solução, grande parte do soluto ficará na camada limite, próxima a superfície da membrana (BADER,2006). Já na velocidade tangencial maior a concentração de soluto próxima a superfície da membrana é menor, uma vez que a difusão será maior e o soluto terá mais facilidade em retornar ao seio da solução, não ficando disponível próximo a superfície a membrana. Esta menor concentração de soluto próximo a superfície da membrana na maior velocidade tangencia pode ser explicada devido ao efeito da agitação causado por uma velocidade tangencial maior, logo a difusão será maior.

Além disso, observa-se também que a concentração de soluto próxima à superfície membrana aumenta com a pressão aplicada, isto para ambas as membranas e para as três velocidades axiais de alimentação avaliadas.

Por meio da expressão geral que representa a polarização por concentração: $\frac{J}{e^k} = \frac{(C_{Am}-C_{Ap})}{(C_{Ab}-C_{Ap})}$, obtemos um resultado que permite identificar em quais condições de operação há ocorrência mais forte do fenômeno de polarização por concentração, uma vez que quanto mais afastado do valor 1 maior é a ocorrência da polarização por concentração, isto significa que maior é a concentração de soluto próximo a superfície da membrana.

Podemos observar que o maior valor obtido por meio da expressão que representa a polarização por concentração $\left(\frac{C_{Am}-C_{Ap}}{C_{Ab}-C_{Ap}}\right)$, para a concentração de 10 mg L⁻¹ de Atenolol foi de 1,80 para a NF 270 na pressão de 12 bar e velocidade tangencial de 0,24 m s⁻¹, ou seja, nestas condições a polarização por concentração foi mais evidente. Já para a concentração de 20 mg L⁻¹ de Atenolol, o maior valor obtido pela expressão foi de 2,43 para a NF 270 na pressão de 12 bar e velocidade tangencial de 0,48 m s⁻¹.

É importante destacar que nas velocidades axiais de alimentação de 0,24 m s⁻¹ e 0,48 m s⁻¹ os valores obtidos pela expressão geral que representa a polarização por concentração para a NF 270 são maiores do que os obtidos para a NF 90. Isto significa que nessas velocidades a NF 270 apresenta maior tendência de polarização por concentração quando comparada com a NF 90. Contudo, para a maior velocidade tangencial de alimentação em estudo (0,96 m s⁻¹) ambas as membranas apresentam valores muito semelhantes, ou seja, a tendência de ocorrer polarização por concentração é indiferente do tipo de membrana utilizada, isto para as duas concentrações em estudo.

Ainda, nas duas membranas em estudo e nas três velocidades axiais de alimentação avaliadas, o fluxo de permeado aumenta linearmente com a pressão, do que se pode inferir que a taxa de cisalhamento foi alta o suficiente para manter a camada de polarização por concentração pequena a ponto de não restringir o fluxo de permeação. Contudo, a permeabilidade à solução apresentou-se ligeiramente menor quando comparada a permeabilidade hidráulica, apresentando os menores valores na velocidade tangencial de alimentação menor (0,24 m s⁻¹), velocidade na qual há maior concentração de soluto próximo a superfície da membrana.

Portanto, apesar de ser evidente a ocorrência do fenômeno de polarização por concentração, o mesmo não traz consequências ao fluxo de permeado e a permeabilidade à solução. Como pode ser verificado a permeabilidade apresenta-se linear, logo não há

interferência da polarização por concentração na permeabilidade, não sendo observados problemas de fouling que poderiam ser decorrentes do fenômeno de polarização por concentração (DÉON, 2013).

Tal fato pode ser atribuído ao fato da concentração de Atenolol em estudo ser baixa e do fármaco apresentar baixa massa molar, uma vez que são relatadas ocorrências de polarização por concentração em estudos com soluções mais concentradas e com maior massa molar (HABERT *et al*, 2006; GIACOBBO, 2015)

No mais, aumentando a velocidade tangencial de alimentação, diminui-se a concentração de soluto próxima à superfície da membrana e conseqüentemente a polarização por concentração e futuros problemas com fouling. Por isso, recomenda-se sempre que possível trabalhar em velocidades mais elevadas.

5.4 Rejeições nas diferentes velocidades axiais de alimentação

Também foram avaliadas as rejeições ao Atenolol nas diferentes concentrações (10 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹), pressões e velocidades axiais de alimentação. Os resultados obtidos são apresentados na figura 19 (concentração de 10 mg L⁻¹) e figura 20 (concentração de 20 mg L⁻¹) para a NF 90(a). Para a NF 270 os resultados são apresentados na figura 21 (concentração de 10 mg L⁻¹) e figura 22 (concentração de 20 mg L⁻¹).

A membrana NF 90 apresenta os melhores valores de rejeição para todas as condições avaliadas, com rejeições superiores a 75% em todos os casos. Para a concentração de Atenolol de 10 mg L⁻¹ (figura 19) os melhores resultados de rejeição são obtidos nas duas maiores velocidades axiais de alimentação (0,96 e 0,48 m s⁻¹) sendo valores muito próximos entre si (variam de 85 a 87,5% nas quatro pressões aplicadas). Contudo, para a concentração de Atenolol de 20 mg L⁻¹ (figura 20) ocorre o contrário, apesar dos melhores resultados serem obtidos nas maior velocidade tangencial de alimentação, os resultados inferiores possuem valores muito próximos e são obtidos nas velocidades axiais de alimentação mais baixas (0,48 e 0,26 m s⁻¹). Portanto, para a NF 90, pode-se constatar que a concentração do fármaco em estudo também tem influencia na rejeição.

Figura 21 Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 10 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C.

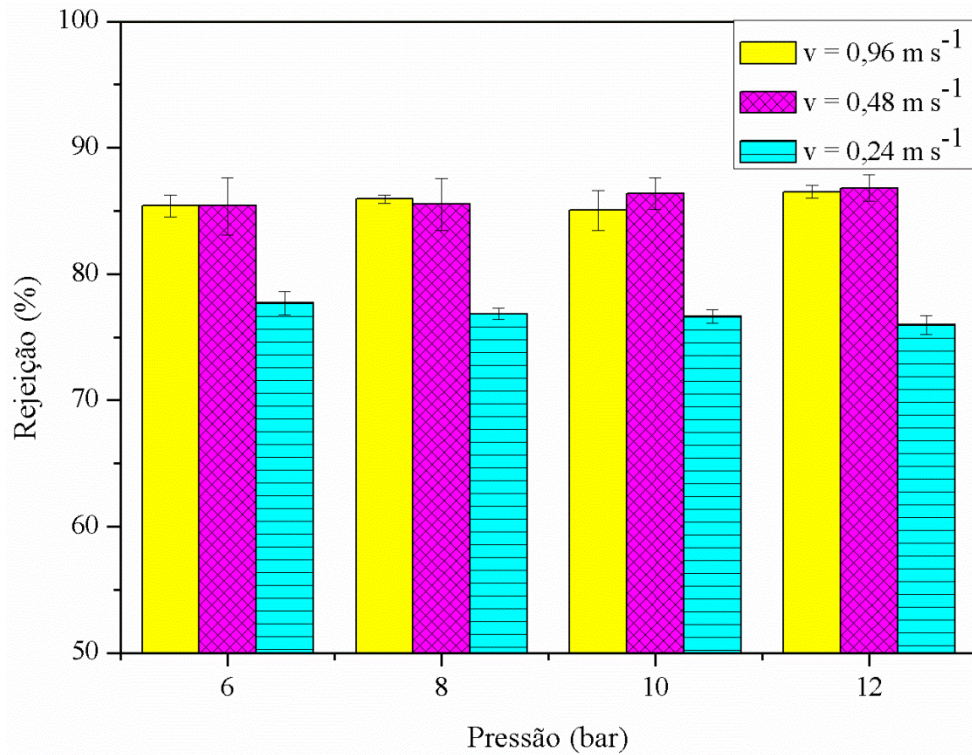
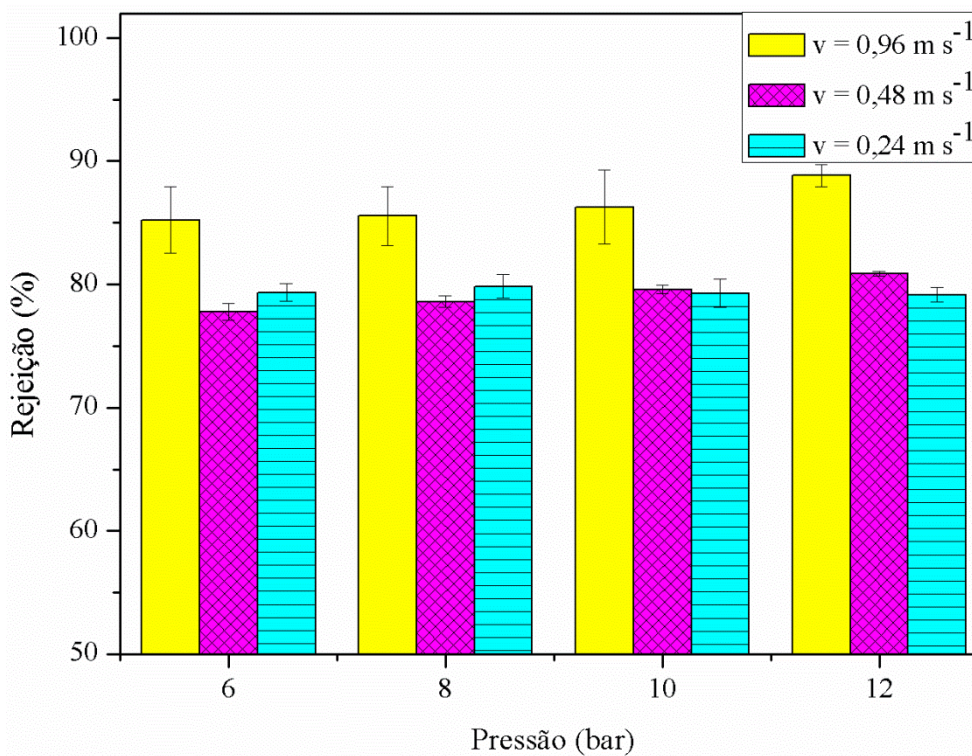


Figura 22 .Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 20 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C.



Assim como para NF 90, para a NF 270 na concentração de Atenolol de 10 mg L^{-1} (figura 23) os melhores resultados de rejeição são obtidos nas duas maiores velocidades axiais de alimentação ($0,96$ e $0,48 \text{ m s}^{-1}$), e os valores obtidos também foram muito próximos entre si, variaram de $75,8$ a $77,8\%$. Já para a solução de concentração de Atenolol de 20 mg L^{-1} (figura 24) nas pressões de 10 e 12 bar observa-se que há uma tendência da rejeição sofrer um decréscimo gradual da maior para a menor velocidade estudada. O mesmo não ocorre para as pressões de 6 e 8 bar . Contudo, os melhores valores de rejeição foram obtidos na maior velocidade tangencial de alimentação.

Como visto, para as duas membranas em estudo nas velocidades axiais de alimentação maiores, melhores valores de rejeição foram obtidos, complementando a discussão do item 5.3. A maior rejeição na velocidade tangencial de alimentação de $0,96 \text{ m s}^{-1}$ pode ser atribuída ao fato de haver menor concentração de soluto sobre a membrana (tabela 8). E nas velocidades axiais de alimentação menores ($0,48$ e $0,24 \text{ m s}^{-1}$) há grande concentração de soluto sobre a membrana, resultando em um alto fluxo de soluto através da membrana e, conseqüentemente, em uma baixa rejeição, isto é, maior quantidade de soluto consegue atravessar a membrana o que não é o desejado.

Além disso, os resultados do presente estudo foram semelhantes aos obtido por Koyuncu e Topacik (2003) para uma mistura de sais e corantes. Em um estudo em escala de bancada, utilizando membranas de nanofiltração de polissulfona/poliamida com massa molar de corte de $150-300 \text{ Da}$ os pesquisadores avaliaram a rejeição da mistura em diferentes velocidades axiais de alimentação e constataram que a rejeição era maior para as velocidades maiores.

Em outro estudo realizado por Gherasim e Mikulášek (2014) utilizando membranas comerciais de nanofiltração de poliamida aromática e polissulfona, também foram obtidas rejeições maiores em velocidades axiais de alimentação maiores, neste caso para uma solução contendo chumbo(II).

Nos dois estudos os autores atribuem a maior rejeição em maiores velocidades axiais de circulação ao fato de ocorrer diminuição da polarização por concentração na superfície da membrana nestas condições. Logo, o soluto estará disponível no seio da solução e não próximo a superfície da membrana, o que dificultaria a passagem e aumentaria a rejeição em velocidades axiais maiores.

Além disso, a baixa concentração do poluente no estudo contribui para que melhores resultados de rejeição sejam obtidos na maior velocidade tangencial de circulação visto que nas maiores velocidades axiais de circulação não há grande tendência de ocorrer polarização por concentração (como pode ser observado nos gráficos de permeabilidade à solução e na tabela 9 e tabela 10) nessas condições.

Figura 23 Porcentagem de rejeição da NF 270, nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 10 mg L^{-1} . Temperatura controlada de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

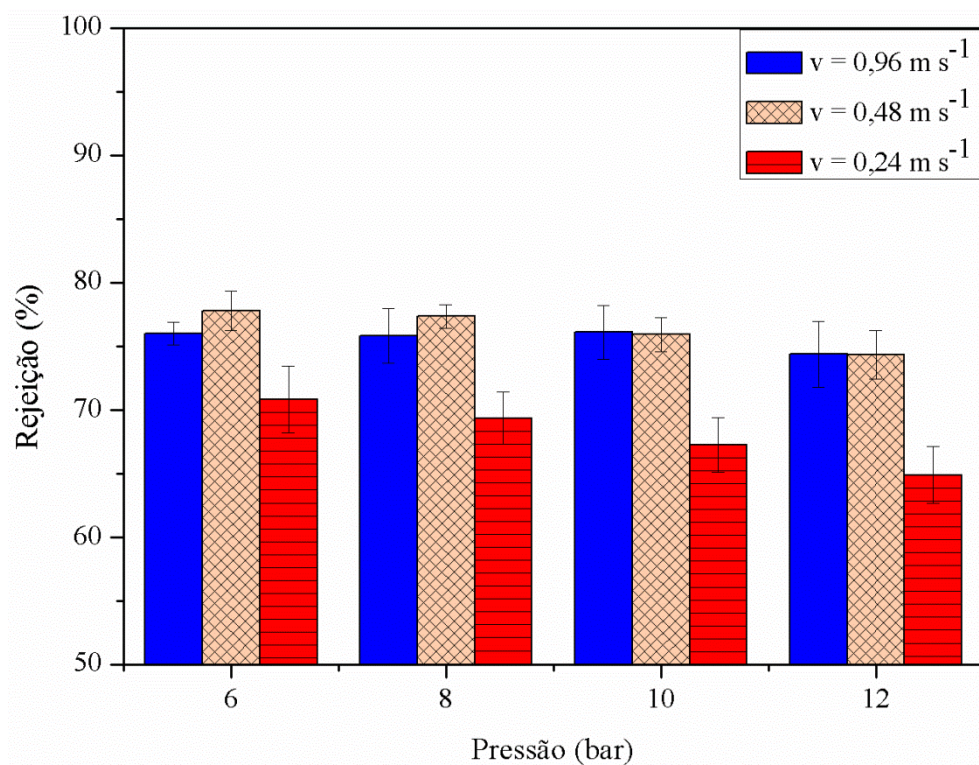
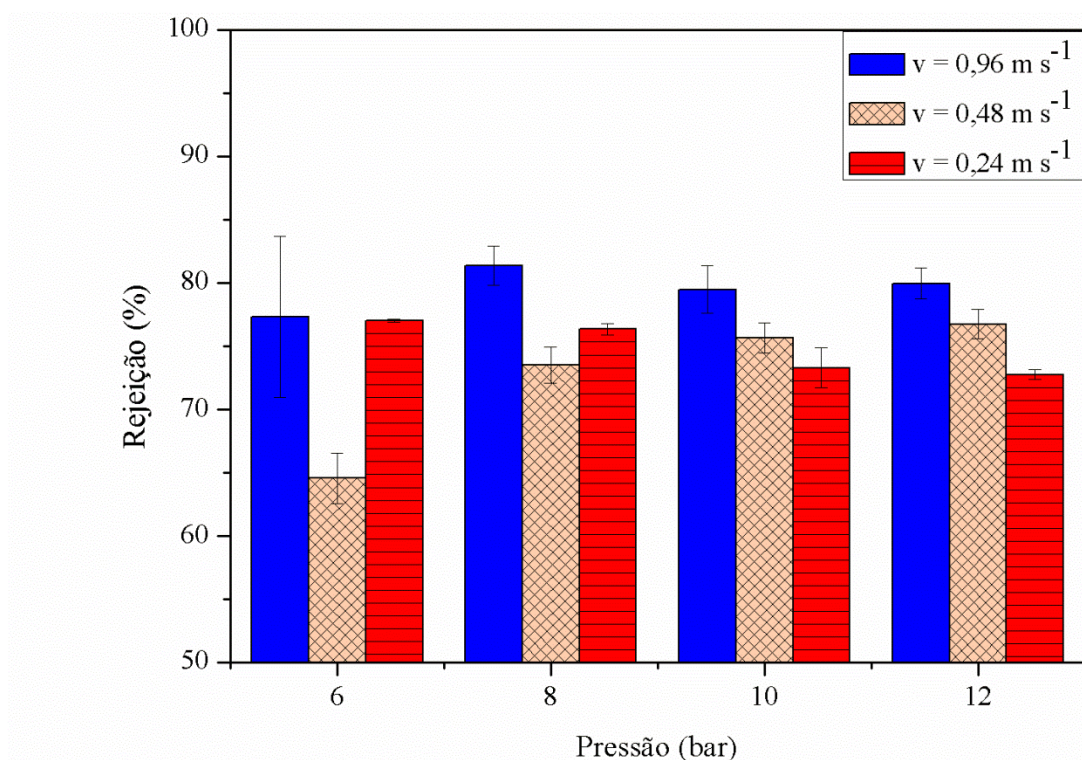


Figura 24 Porcentagem de rejeição da NF 270, nas diferentes velocidades axiais de circulação para a concentração de 20 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C.



Além de tudo o que foi apresentado, pode-se observar também que para ambas as membranas e concentrações em estudo há uma tendência da rejeição aumentar a medida que aumenta-se a pressão de trabalho, além disso, em pressões maiores como em 10 e 12 bar a diferença (a variação) entre a rejeição na maior velocidade tangencial e rejeição na menor velocidade tangencial é maior quando comparada a pressão de trabalho de 6 bar.

5.5 Parâmetros avaliados nas diferentes velocidades axiais de alimentação

Parâmetros como pH, condutividade, carbono orgânico total (COT) e concentração de Atnolol foram avaliados nas amostras dos permeados e da solução de alimentação, visando avaliar o processo de nanofiltração.

A condutividade manteve-se abaixo de 5 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para todos os permeados de ambas membranas (tabela 11), valor este da água destilada e deionizada utilizada nos experimentos (abaixo de 5 $\mu\text{S cm}^{-1}$). O valor da condutividade das soluções de trabalho manteve-se na faixa

de 6 a 7 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Percebe-se que o permeado apresenta valores menores, que podem ser atribuídos a menor concentração de Atenolol no permeado do que na solução inicial.

Tabela 11 Condutividade do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270.

Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)												
	NF 90(a)						NF 270					
	10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹			10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹		
Pressão	Velocidades			Velocidades			Velocidades			Velocidades		
	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹
6	4,11 ± 0,07	4,07 ± 0,14	3,14 ± 0,06	2,83 ± 0,06	4,30 ± 0,30	1,21 ± 1,90	3,66 ± 0,04	2,77 ± 0,11	2,98 ± 0,25	4,03 ± 0,70	3,25 ± 0,72	3,49 ± 0,02
8	4,14 ± 0,66	3,35 ± 0,26	2,57 ± 0,74	3,05 ± 0,02	4,17 ± 0,14	2,90 ± 0,55	2,81 ± 0,03	3,77 ± 0,32	2,34 ± 0,38	3,53 ± 0,65	3,03 ± 0,46	2,91 ± 0,27
10	3,48 ± 0,53	4,15 ± 0,79	2,98 ± 0,96	4,44 ± 1,11	4,72 ± 1,00	2,73 ± 0,52	3,46 ± 0,77	3,56 ± 0,54	2,54 ± 0,66	4,58 ± 0,80	3,76 ± 1,37	2,75 ± 0,37
12	4,36 ± 0,44	3,66 ± 0,05	3,79 ± 1,76	4,78 ± 2,40	4,25 ± 1,27	2,42 ± 0,18	4,13 ± 0,15	4,47 ± 0,33	2,64 ± 0,34	3,98 ± 1,26	3,07 ± 0,64	2,84 ± 0,35

Quanto aos valores de pH (tabela 12), para as duas membranas em estudo, é possível observar que, para a velocidade tangencial de alimentação de 0,96 m s⁻¹, quanto maior a pressão de trabalho menor o valor do pH e também menor a concentração de Atenolol no permeado (tabela 13). Já para uma velocidade tangencial de alimentação menor o contrário acontece. No entanto, as diferenças nos valores de pH dos permeados são pequenas (variam de 6 a 7,5), isto é, não ocorre grande variação entre os pHs dos permeados nas diferentes pressões avaliadas, e também não há grande variação entre o pH inicial da solução inicial que variou de 7,3 a 7,8.

Tabela 12 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270.

pH												
NF 90						NF 270						
10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹			10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹			
Pressão	Velocidades			Velocidades			Velocidades			Velocidades		
	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹
6	6,51 ± 0,09	6,46 ± 0,04	6,82 ± 0,08	7,34 ± 0,21	7,19 ± 0,14	6,51 ± 0,04	6,52 ± 0,09	6,64 ± 0,06	7,00 ± 0,01	7,34 ± 0,06	7,34 ± 0,02	7,42 ± 0,02
8	6,35 ± 0,09	6,65 ± 0,13	7,24 ± 0,04	6,54 ± 0,06	7,11 ± 0,12	7,07 ± 0,12	6,35 ± 0,11	6,21 ± 0,05	6,77 ± 0,08	6,54 ± 0,09	6,84 ± 0,06	7,12 ± 0,02
10	6,29 ± 0,08	6,35 ± 0,02	7,09 ± 0,05	6,37 ± 0,05	6,65 ± 0,06	6,95 ± 0,03	6,26 ± 0,04	6,09 ± 0,00	6,56 ± 0,04	6,37 ± 00,0 6	6,79 ± 0,01	6,86 ± 0,03
12	5,95 ± 0,17	6,3 ± 0,09	6,7 ± 0,02	6,21 ± 0,06	6,73 ± 0,09	6,82 ± 0,05	5,98 ± 0,07	6,21 ± 0,05	6,74 ± 0,09	6,21 ± 0,02	6,59 ± 0,02	6,82 ± 0,09

Em relação aos resultados de COT e concentração de Atenolol nos permeados, estes dois parâmetros complementam um ao outro. Eles apresentam resultados semelhantes uma vez que apenas o Atenolol está presente na solução, dessa forma o valor do COT é consequência da concentração de Atenolol presente no permeado.

As menores concentrações de Atenolol no permeado são obtidas na maior velocidade tangencial de alimentação (0,96 m s⁻¹) e maiores pressões de trabalho para ambas as concentrações avaliadas para a NF 90, apresentando valores na ordem de 1 mg L⁻¹. Resultado semelhante ocorre para a NF 270 no que diz respeito à solução com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ de Atenolol. Já na concentração mais baixa os permeados apresentam concentrações semelhantes (muito próximas a 2 mg L⁻¹) para as velocidades axiais de alimentação de 0,96 m s⁻¹ e 0,48 m s⁻¹.

Tabela 13 Carbono Orgânico Total (COT) do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270.

		COT (mg C L ⁻¹)											
		NF 90						NF 270					
		10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹			10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹		
		Velocidades			Velocidades			Velocidades			Velocidades		
Pressão	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	
	6	1,83 ± 0,44	1,71 ± 0,47	1,69 ± 0,06	2,65 ± 0,33	3,26 ± 0,31	4,17 ± 0,99	2,08 ± 0,28	1,89 ± 0,27	2,36 ± 0,20	3,51 ± 0,38	5,12 ± 0,37	3,42 ± 0,16
8	2,10 ± 0,91	1,56 ± 0,37	1,81 ± 0,07	2,79 ± 0,41	3,20 ± 0,01	3,23 ± 0,38	2,17 ± 0,20	1,94 ± 0,23	2,39 ± 0,05	2,99 ± 0,08	3,94 ± 0,11	3,66 ± 0,30	
10	1,66 ± 0,36	1,49 ± 0,27	1,85 ± 0,06	2,97 ± 0,53	3,18 ± 0,17	3,30 ± 0,28	2,13 ± 0,08	1,97 ± 0,14	2,53 ± 0,07	3,09 ± 0,12	3,65 ± 0,23	3,79 ± 0,08	
12	1,83 ± 0,68	1,48 ± 0,11	1,99 ± 0,08	2,48 ± 0,58	3,01 ± 0,15	3,39 ± 0,40	2,36 ± 0,29	2,10 ± 0,22	2,68 ± 0,09	3,13 ± 0,13	3,71 ± 0,27	4,00 ± 0,04	

Tabela 14 Concentração de Atenolol do permeado (em mg L⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a) e NF 270.

		Concentração de ATN (mg L ⁻¹)											
		NF 90						NF 270					
		10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹			10 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹		
		Velocidades			Velocidades			Velocidades			Velocidades		
Pressão	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	0,96 m s ⁻¹	0,48 m s ⁻¹	0,24 m s ⁻¹	
	6	1,19 ± 0,08	1,19 ± 0,18	1,90 ± 0,10	2,40 ± 0,36	3,66 ± 0,23	3,47 ± 0,07	1,96 ± 0,11	1,79 ± 0,12	2,56 ± 0,11	3,68 ± 0,81	5,98 ± 0,36	3,87 ± 0,03
8	1,15 ± 0,02	1,18 ± 0,16	2,00 ± 0,02	2,34 ± 0,33	3,54 ± 0,16	3,39 ± 0,21	1,97 ± 0,07	1,82 ± 0,08	2,69 ± 0,06	3,02 ± 0,24	4,47 ± 0,26	3,98 ± 0,09	
10	1,22 ± 0,06	1,11 ± 0,10	2,01 ± 0,03	2,23 ± 0,40	3,39 ± 0,11	3,48 ± 0,25	1,95 ± 0,06	1,94 ± 0,11	2,87 ± 0,07	3,32 ± 0,29	4,11 ± 0,18	4,49 ± 0,14	
12	1,10 ± 0,06	1,08 ± 0,08	2,06 ± 0,07	1,81 ± 0,14	3,19 ± 0,07	3,51 ± 0,15	2,09 ± 0,10	2,06 ± 0,14	3,08 ± 0,07	3,24 ± 0,21	3,92 ± 0,21	4,59 ± 0,09	

Tanto os resultados de COT quanto os de concentração de Atenolol no permeado demonstram que ambas as membranas nas duas concentrações em estudo se mostraram eficientes na remoção do Atenolol. Quando se partiu de uma concentração inicial de 20 mg L⁻¹ obteve-se concentrações de Atenolol no permeado abaixo de 5 mg L⁻¹ em todas as condições avaliadas.

5.6 Avaliação da influência do pH da solução

Após os ensaios variando as velocidades axiais de alimentação, foram realizados os ensaios de variação de pH inicial da solução para as duas concentrações de Atenolol em estudo (10 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1}). Para estes ensaios a velocidade tangencial de alimentação utilizada foi de $0,96 \text{ m s}^{-1}$ por ter apresentado os melhores resultados de rejeição nos ensaios anteriores.

Nestes ensaios foram utilizadas 3 membranas, duas NF 90: a utilizada nos ensaios anteriores, que não foi possível restaurar sua permeabilidade hidráulica em no mínimo 90% da permeabilidade hidráulica da membrana virgem (isto após esgotadas inúmeras tentativas de limpeza: limpeza básica, detergentes, ultrassom e limpeza ácida), optando-se por adotar uma nova permeabilidade hidráulica de $6,8 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}$. A outra, uma NF 90 nova, a fim de poder comparar melhor os resultados. E a terceira membrana a NF 270 utilizada nos ensaios anteriores (de variação da velocidade tangencial de alimentação), esta não apresentou problemas com a limpeza e sua permeabilidade hidráulica foi restaurada, após cada ensaio, para no mínimo 90% da permeabilidade hidráulica da membrana virgem.

Os pH iniciais das soluções avaliadas foram pH 10,5 e pH 2,5. A escolha desses pHs se deu em função do diagrama de especiação do Atenolol e seu pKa de 9,6 (AZAIS *et al.*, 2016) (figura 25), e ainda respeitando as recomendações de trabalho do fabricante das membranas de trabalhar na faixa de pH entre pH 2 e pH 11 (DOW).

Além disso, a escolha destes pH de trabalho também se deu devido ao comportamento da membrana em seu ponto isoelétrico (Tabela 15). Tendo em vista que a membrana assume carga positiva abaixo de seu ponto isoelétrico, e que em pH acima do ponto isoelétrico a membrana assume carga negativa, avaliou-se a rejeição e permeabilidade do Atenolol nessas diferentes condições.

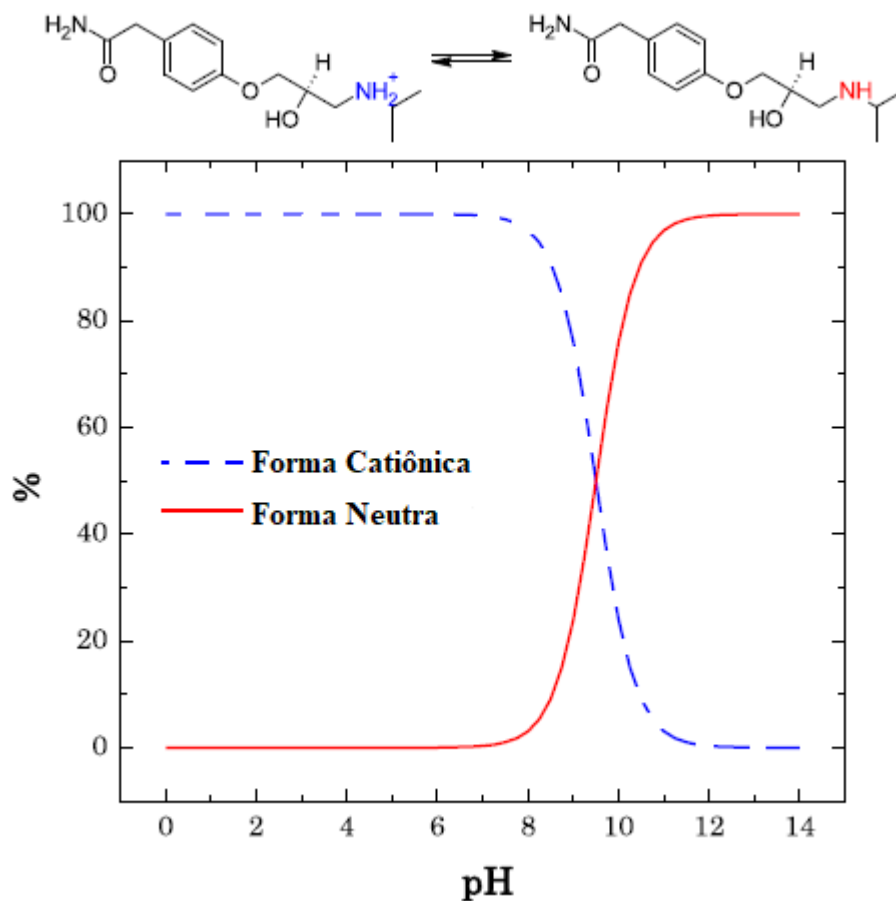
Tabela 15 Pontos isoelétricos das membranas em estudo

Membrana	Ponto isoelétrico
NF 90	4 (a)
NF 270	3,5 (a,b)

^aNighiem et al., 2005

^bOwusu-Agyeman et al., 2017

Figura 25 Diagrama de especificação do fármaco Atenolol. A figura 22 possui conteúdo publicado licenciado por Water Research sob licença nº 4394470923854 (Azais *et al.*,2016)



Fonte: Azais *et al.*,2016

No pH ácido em estudo (2,5) 100% do Atenolol está na sua forma catiônica, enquanto que para o pH alcalino (10,5) cerca de apenas 10% está na forma catiônica, estando o restante na sua forma neutra.

O comportamento da permeabilidade à solução frente às soluções de 20 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ são semelhantes entre si, tanto para a NF 90(a) quanto para a NF 90(b) (figura 26 e figura 27). Para a NF 90(a) em ambas as concentrações avaliadas a solução com pH inicial ácido apresenta uma Lps maior. Observa-se que na solução menos concentrada os valores das Lps ficam muito próximos, já na concentração mais elevada a diferença das Lps aumenta. Em relação a NF 90(b) os valores de Lps são idênticos para o pH ácido e básico (figura 27), tanto para a concentração de 20 mg L⁻¹ quanto para a concentração 10 mg L⁻¹.

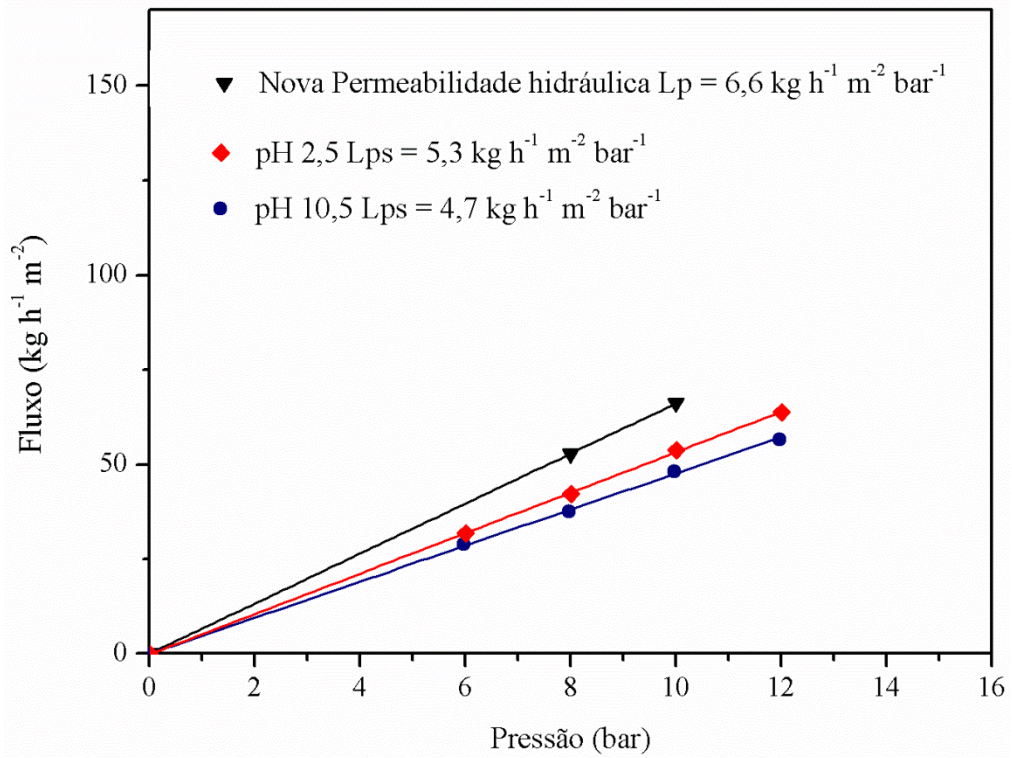
Quanto à permeabilidade à solução na NF 270 (figura 26), a solução com a menor concentração de Atenolol no pH alcalino apresenta um valor de permeabilidade a solução igual ao valor da permeabilidade a solução sem modificação de pH (pH 7,5), enquanto que para o pH ácido a permeabilidade a solução apresenta um valor menor, diferente do que acontece para as NF 90. No que se refere a maior concentração de Atenolol, as permeabilidades à solução tanto no pH ácido quanto no pH alcalino e pH neutro apresentam os mesmos valores (15 kg h m⁻²bar⁻¹).

De acordo com Lu & Wan (2013) o pH da solução pode influenciar o fluxo de permeado e a permeabilidade. Isto se dá porque o fluxo de permeado é obtido levando-se em consideração a pressão transmembrana, a pressão osmótica, a viscosidade do solvente, a resistência intrínseca da membrana e a resistência da camada de polarização por concentração. Dependendo do pH um ou mais destes fatores são alterados, levando a uma menor ou maior permeabilidade dependendo do caso (MANTTARI et al, 2006). Além disso, a interação entre a carga do Atenolol e a carga superficial da membrana também podem influenciar o fluxo de permeado e consequentemente a permeabilidade à solução.

Nesse estudo a permeabilidade à solução nas NF 90(a) e NF 90(b) apresentam resultados muito próximos (tanto para a concentração de Atenolol mais baixa quanto para a mais alta), sendo os valores de permeabilidade à solução um pouco mais baixos para o pH de 10,5 (figura 26 e figura 27).

Figura 26 Permeabilidade hidráulica e permeabilidades à solução da NF 90(a), nos diferentes pHs em estudo para a concentração de 10 mg L⁻¹ (a) e 20 mg L⁻¹(b). Temperatura controlada de 25±1°C

(a)



(b)

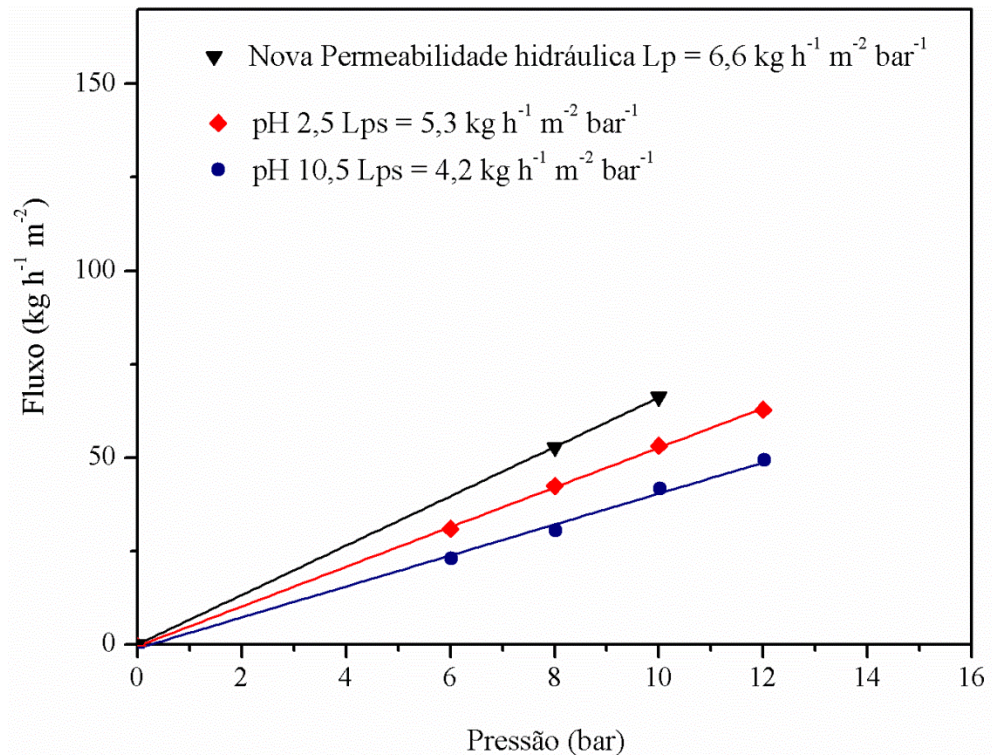
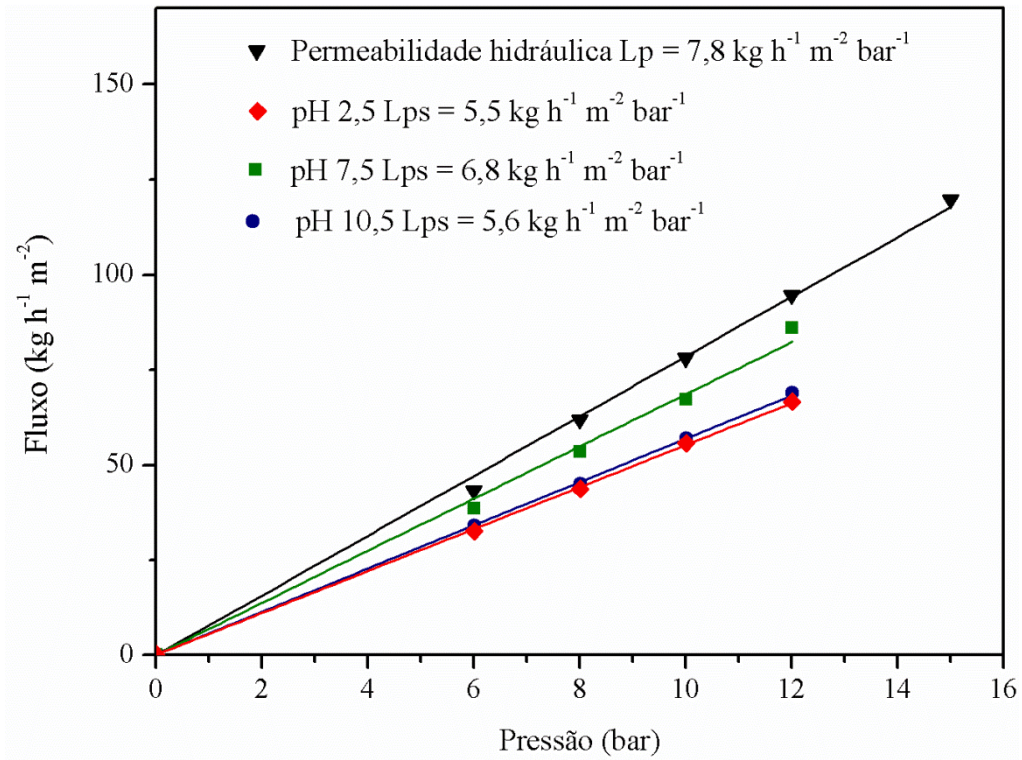
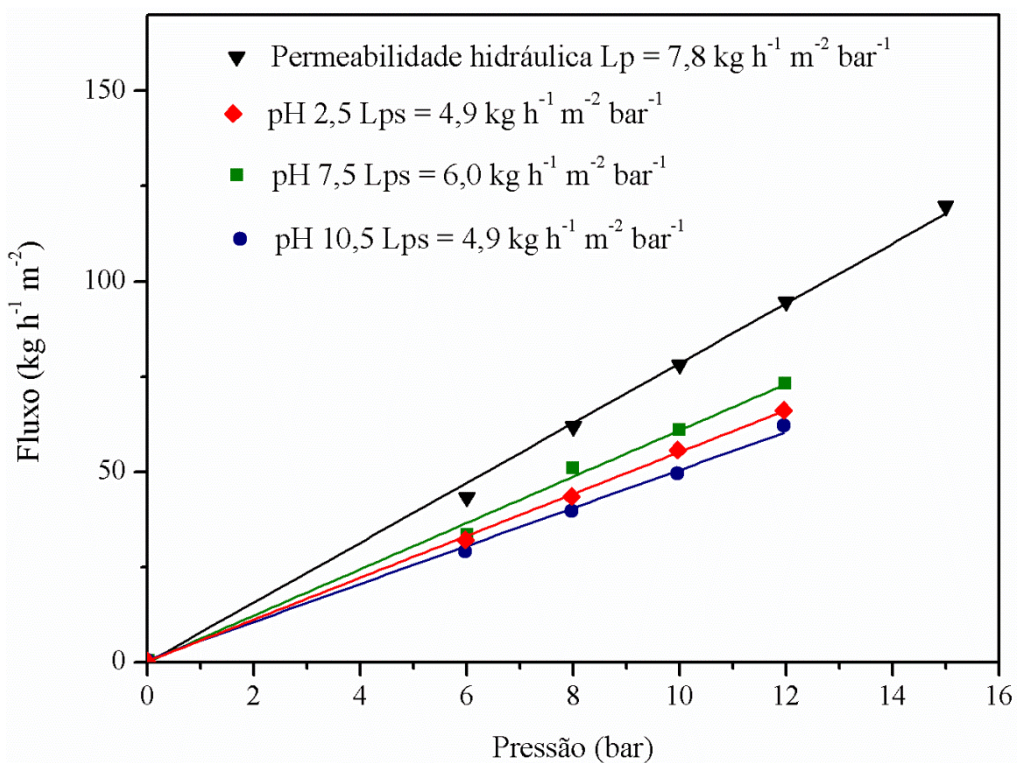


Figura 27 Permeabilidade hidráulica e permeabilidades à solução da NF 90(b), nos diferentes pHs em estudo para a concentração de 10 mg L⁻¹ (a) e 20 mg L⁻¹ (b). Temperatura controlada de 25±1°C.

(a)



(b)

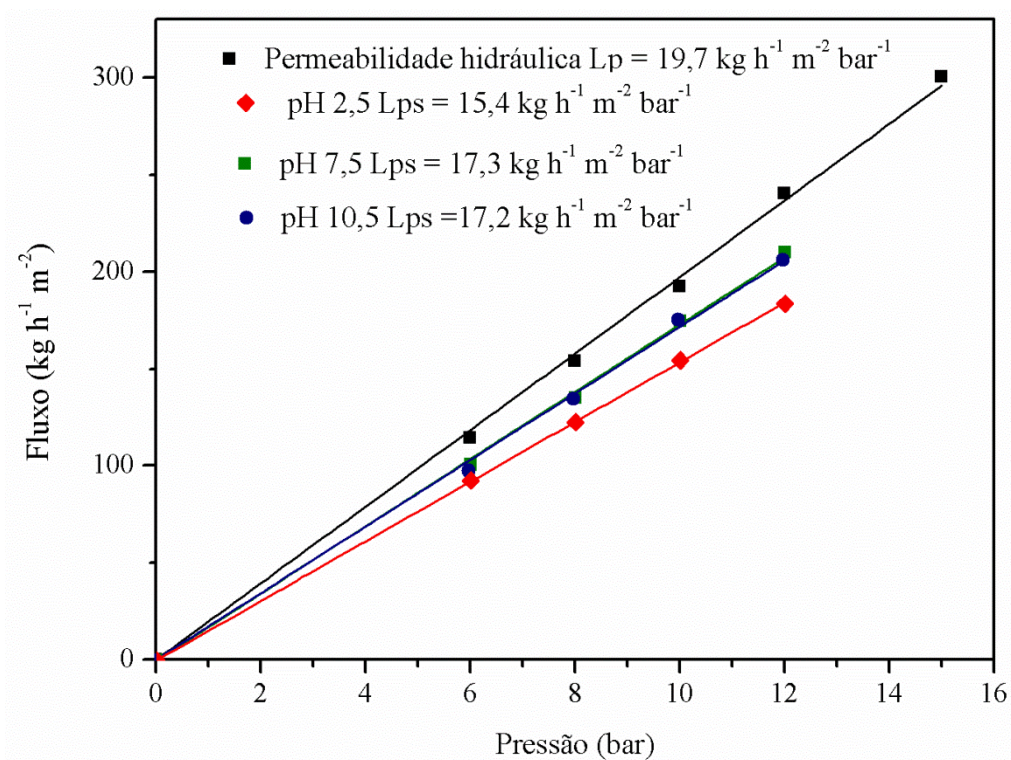


Por outro lado, a NF 270 para a concentração inicial de 10 mg L^{-1} apresenta uma permeabilidade à solução no pH inicial de 2,5 mais baixo ($15 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) quando comparada à permeabilidade à solução com pH sem modificação e o pH inicial de 10,5 (figura 28) (ambas apresentam o mesmo resultado de $17 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$). Segundo Mänttari e Nystrom (2006), em um pH alcalino a matriz da NF 270 possui carga negativa muito forte que acaba levando a um estado mais expandido devido a maior repulsão eletrostática, aumentando o fluxo de permeação e conseqüentemente a permeabilidade.

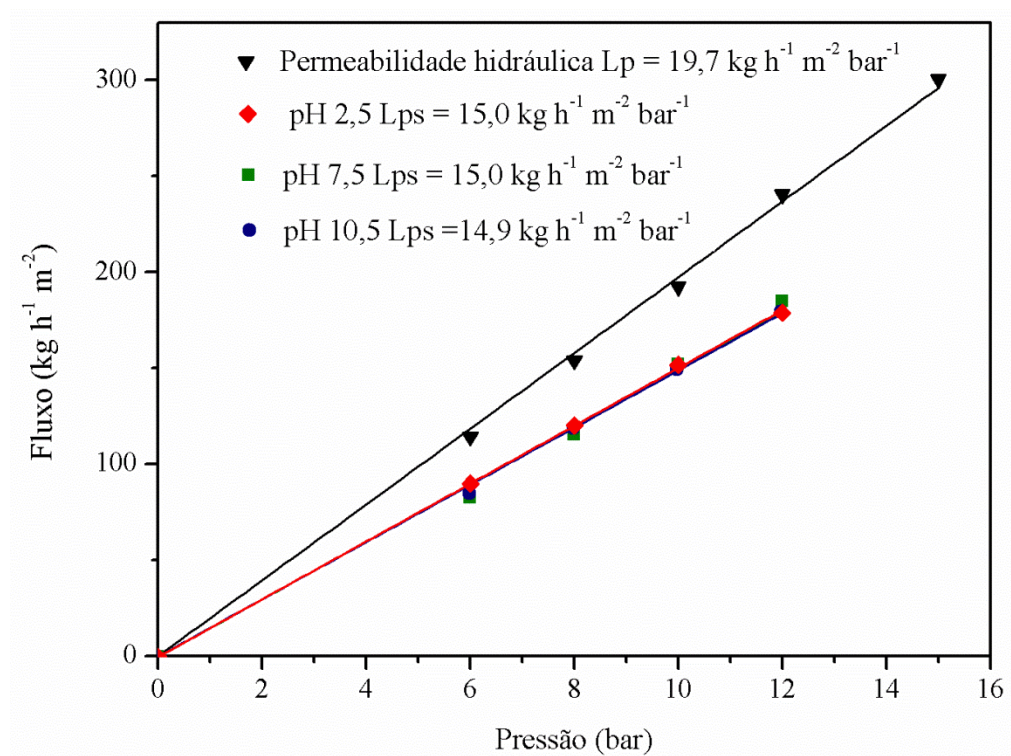
Contudo, independente do pH inicial da solução, para a concentração inicial de 20 mg L^{-1} a NF 270 apresenta valores de permeabilidade a solução iguais ($15 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$). Isto posto, pode-se crer que a permeabilidade a solução sofre influência também da concentração inicial de Atenolol da solução e não apenas dos pH iniciais da solução estudados (pH 2,5, pH 7,5 e pH10,5).

Figura 28 Permeabilidade hidráulica e permeabilidades à solução da NF 270, nos diferentes pHs em estudo para a concentração de 10 mg L⁻¹ (a) e 20 mg L⁻¹(b). Temperatura controlada de 25±1°C.

(a)



(b)



Os resultados de rejeição ao Atenolol nos diferentes pH na concentração inicial de 10 mg L⁻¹ para a NF 90(a), NF 90(b) e NF 270 são apresentados nas figuras: figura 29, figura 31 e figura 34, respectivamente. Já para a concentração inicial 20 mg L⁻¹ os resultados para a NF 90(a), NF90 (b) e NF 270 são apresentados nas figuras: figura 30, figura 32 e figura 35, respectivamente.

Para as NF 90 (a e b) na menor concentração em estudo (10 mg L⁻¹) os valores de rejeição para o pH inicial de 2,5 e 10,5 ficaram muito próximos, todos maiores que 85% em todas as pressões avaliadas(figura 29 e figura 31). Dentre estes, o melhor resultado obtido (98,4%) foi para a NF 90(a), pH inicial da solução de 10,5 e pressão de 12 bar. Aliás, tal valor ficou muito próximo ao obtido para a mesma membrana com pH inicial da solução de 2,5 e pressão de 12 bar (98,25%) ou seja, praticamente iguais.

Ainda, para ambas NF 90 os menores valores de rejeição avaliados na solução de concentração inicial de 10 mg L⁻¹ são obtidos na solução em que o pH inicial da solução não foi modificado (pH em torno de 7,5) sendo eles: 85,10% na pressão de 10 bar para a NF 90 (a) e 66,79% na pressão de 8 bar para a NF 90(b).

Já para a concentração de 20 mg L⁻¹ em ambas NF 90 os melhores valores de rejeição são obtidos para a solução de pH inicial de 2,5 , sendo 98,35% na pressão de 12 bar para a NF 90(a) e 89,45% na pressão de 6 bar para a NF 90 (b). Todavia, as diferenças nas rejeições nas quatro pressões avaliadas em pH inicial de 2,5 são pequenas, podendo-se optar por trabalhar com qualquer uma delas e obter bons resultados de rejeição(figura 30 e figura 32).

Em relação aos valores mais baixos de rejeição, a situação para a concentração de 10 mg L⁻¹ se repetiu para a concentração de 20 mg L⁻¹ e os menores valores de rejeição foram obtidos na solução em que o pH inicial da solução não foi modificado (pH em torno de 7,5) sendo eles: 85,21% na pressão de 6 bar para a NF 90(a) e 74,62% na pressão de 6 bar para a NF 90(b).

Figura 29 Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 10 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C

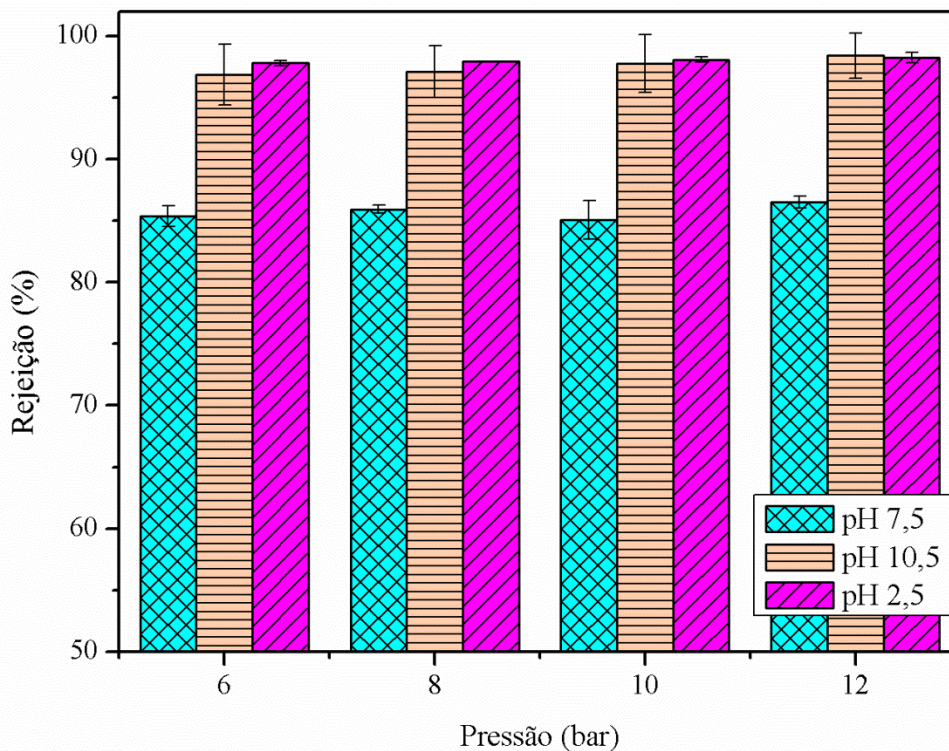


Figura 30 Porcentagem de rejeição da NF 90(a), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 20 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C

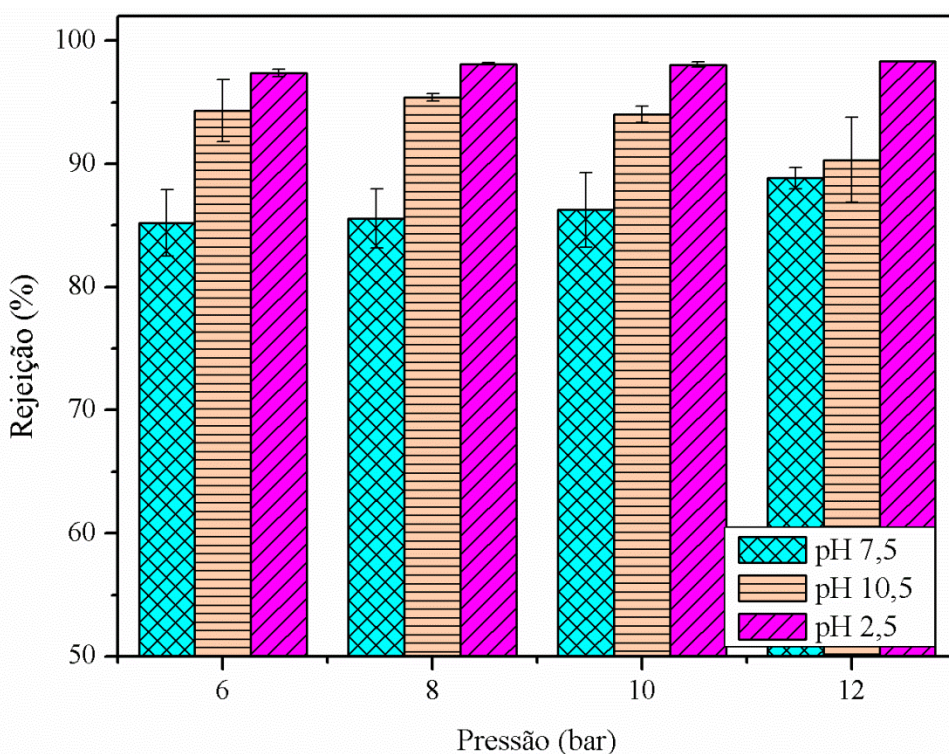


Figura 31 Porcentagem de rejeição da NF 90(b), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 10 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C.

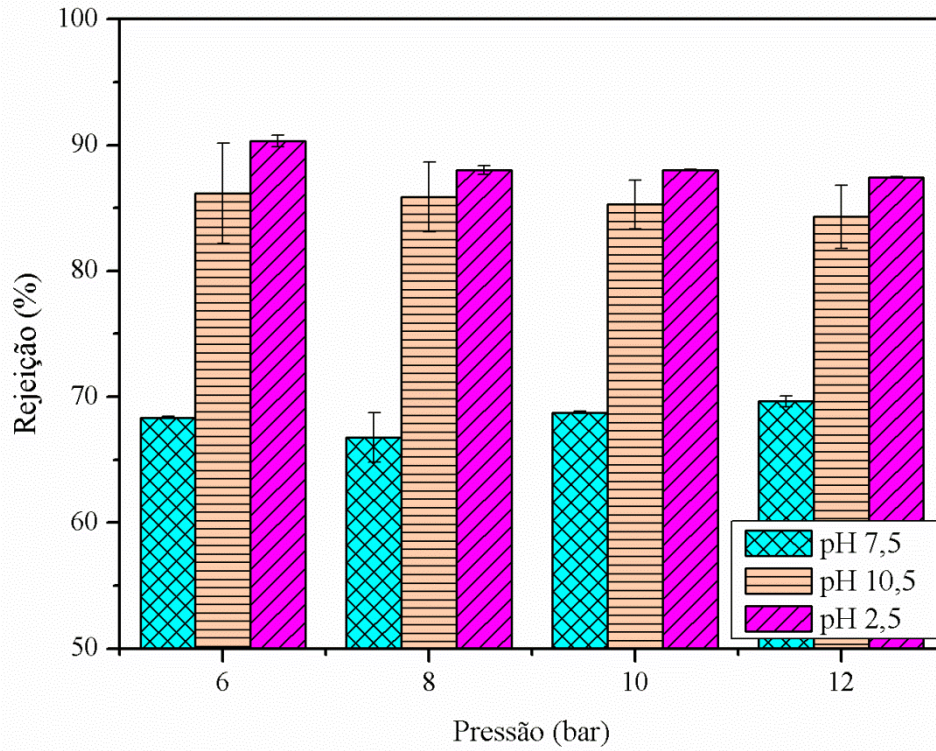
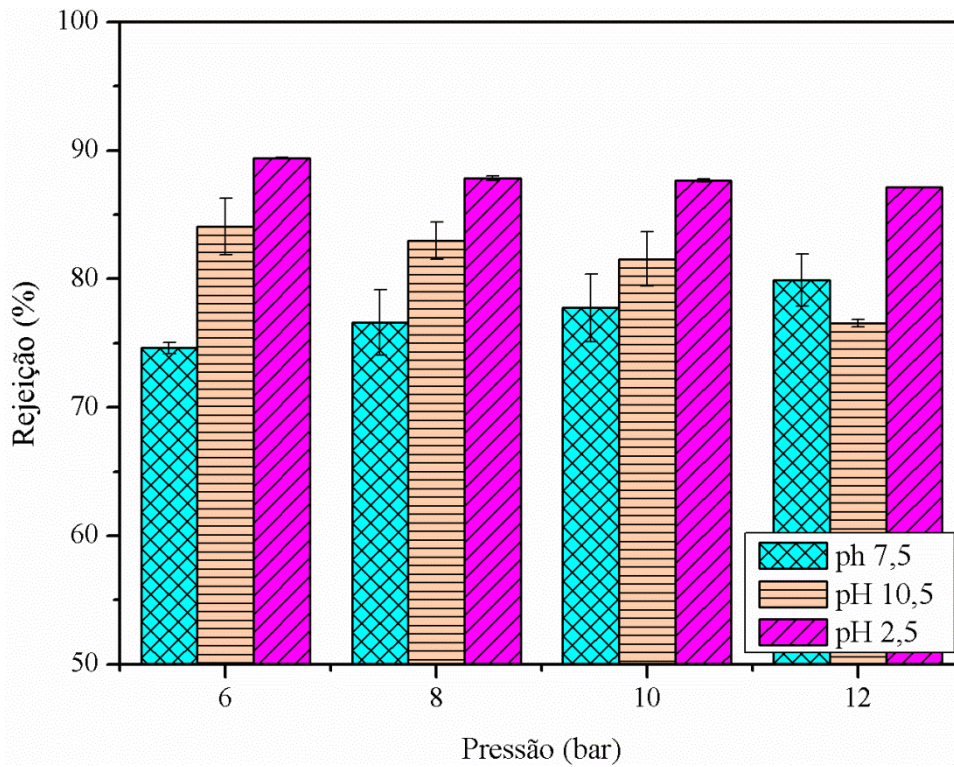


Figura 32 Porcentagem de rejeição da NF 90(b), nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 20 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C.



É interessante observar que o comportamento da rejeição para ambas NF 90 são semelhantes, indiferente da concentração estudada, ou seja, ela apresenta uma tendência em aumentar do pH sem modificação ao pH ácido, isso nas quatro pressões aplicadas.

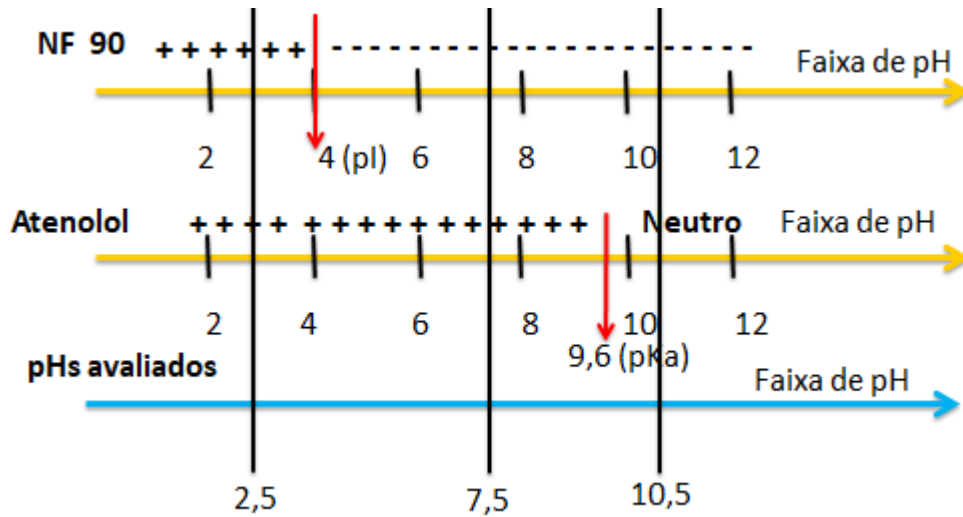
Diversos são os fatores que influenciam a rejeição na nanofiltração, dentre eles estão a exclusão de tamanho, exclusão de Donnan, interações eletrostáticas e hidrofóbicas além de propriedades soluto/membrana (NIGHIEM *et al.*, 2005; MAHLANGU *et al.*, 2014). De acordo com Nighiem e colaboradores (2005) as interações eletrostáticas exercem um papel muito importante na rejeição, levando em consideração que as membranas possuem um ponto isoelétrico (pI) (tabela 13) e que o fármaco em estudo, dependendo do pH, encontra-se na sua forma catiônica e, neste caso, a rejeição pode ser influenciada pelas interações eletrostáticas.

Sabe-se que em pH abaixo do ponto isoelétrico a membrana assume carga positiva, e que em pH acima do ponto isoelétrico a membrana assume carga negativa (NIGHIEM *et al.*, 2005) e que o pKa do Atenolol é de 9,6 (AZAIS *et al.*, 2016), ou seja, pH no qual 50% do Atenolol encontra-se na sua forma catiônica e os outros 50% na sua forma neutra.

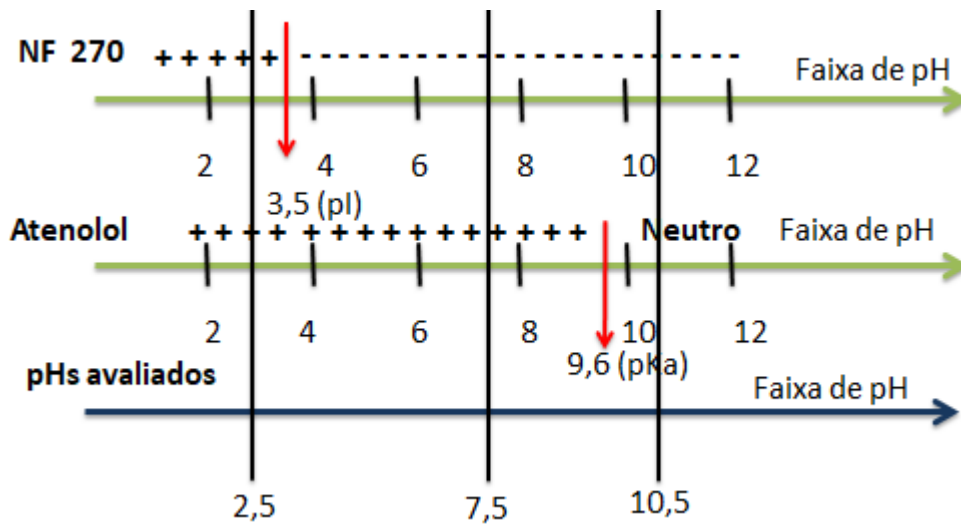
Dessa forma, ao avaliar o que acontece com as cargas das membranas e do Atenolol nos pHs em estudo (figura 33) compreendemos os resultados da rejeição. Por exemplo, no pH ácido (2,5), ambas as cargas são positivas, o que acarreta em repulsão. Logo a rejeição deverá ser maior e é o que acontece neste estudo.

Figura 33 Ponto isoelétrico para as membranas NF 90 e NF 270, pKa do Atenolol e pHs avaliados

(a)



(b)



Neste estudo, para as NF 90, os menores valores de rejeições ocorrem para o pH sem modificação. Para as NF 90 (a e b), quando não há modificação de pH (pH em torno de 7,5), a membrana apresenta carga líquida negativa enquanto que o Atenolol encontra-se totalmente na sua forma catiônica (diagrama de especiação, figura 25). Logo, ocorrerá atração entre o atenolol e a superfície da membrana, o que levará a um menor valor de rejeição, como de fato ocorreu. Quanto ao pH 10,5 a membrana apresenta carga líquida negativa e o Atenolol (de acordo com o diagrama de especiação) encontra-se quase que totalmente na sua forma neutra (cerca de 90%

na forma neutra e 10% na forma catiônica) o que pode diminuir a rejeição é a presença da sua forma catiônica, e isso acontece para as NF 90 principalmente na concentração de 20 mg L⁻¹ por o Atenolol estar em maior concentração.

Em relação aos resultados obtidos para a NF 270, os melhores resultados alcançados se deram no pH 2,5, sendo 84,34% na pressão de 12 bar para a concentração de 10 mg L⁻¹ e 82,57% na pressão de 10 bar para a concentração de 20 mg L⁻¹, valores muito próximos, podendo ser usada a menor pressão (10 bar) uma vez que ajudaria na redução do consumo energético.

Já os valores mais baixos de rejeição foram: 73,54% no pH 10,5, pressão de 12 bar para a concentração de 10 mg L⁻¹ e 63,75% no pH 10,5, pressão de 12 bar para a concentração de 20mg L⁻¹ (figura 34 e figura 35).

Para a concentração de 10 mg L⁻¹ todos os valores de rejeição nas 4 pressões avaliadas no pH sem modificação e no pH 10,5 ficaram muito próximos, valores estes menores do que os obtidos no pH 2,5. Enquanto que para a concentração de 20 mg L⁻¹ os maiores valores de rejeição nas 4 pressões avaliadas no pH sem modificação e no pH 2,5 ficaram muito próximos.

Outro ponto a ser observado é a diferença de comportamento da rejeição nas duas concentrações avaliadas. Ao contrário do que ocorreu nas NF 90, para a NF 270 não há uma tendência semelhante na rejeição para ambas as concentrações. Na concentração de 20 mg L⁻¹, a rejeição no pH 10,5 é muito menor quando comparada aos outros pH em estudo, ao mesmo tempo em que trabalhar em pH 7,5 ou com pH 2,5 trazem resultados muito próximos. Já na concentração de 10 mg L⁻¹ trabalhar em pH ácido traz resultados de rejeições melhores do que trabalhar em pH sem modificação ou pH alcalino, que apresentam resultados muito semelhantes. Isto acontece porque a NF 270 em pHs alcalinos sofre muito mais com a repulsão eletrostática na matriz da membrana, causando um aumento no tamanho do poro da mesma e conseqüentemente uma menor retenção do composto neutro (BRAGHETTA *et al.*, 1997). Fato este que pode ser observado para a concentração de 20 mg L⁻¹, em pH alcalino a rejeição neste concentração em estudo foi menor, ou seja, passou mais Atenolol para o permeado do que nos outros pHs em estudo.

Figura 34 Porcentagem de rejeição da NF 270, nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 10 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C.

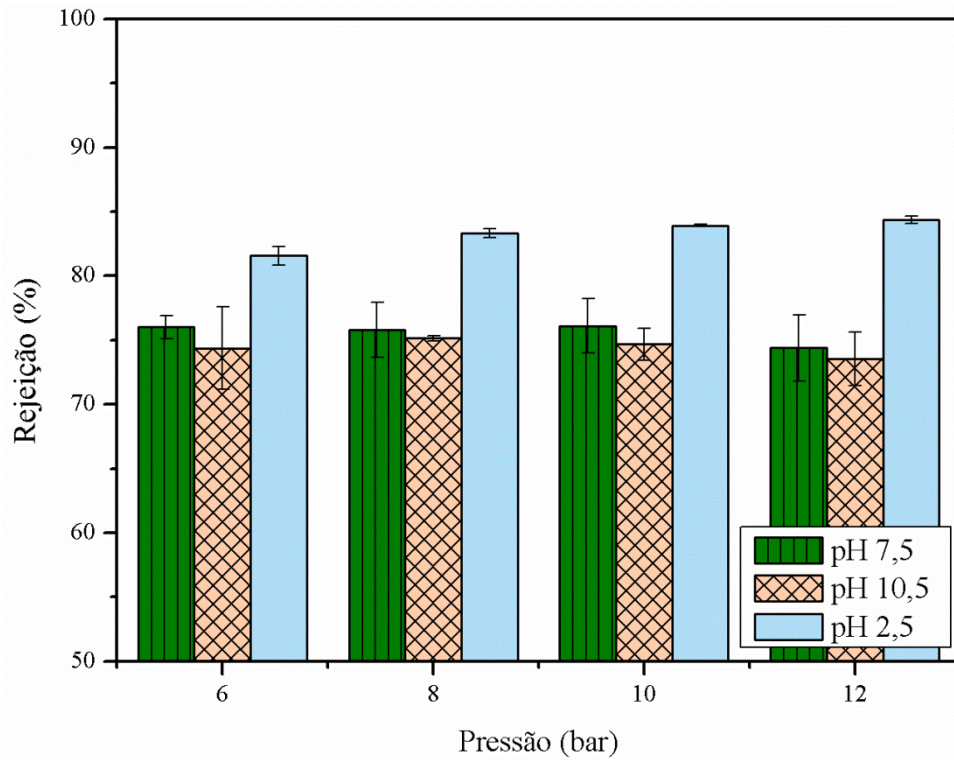
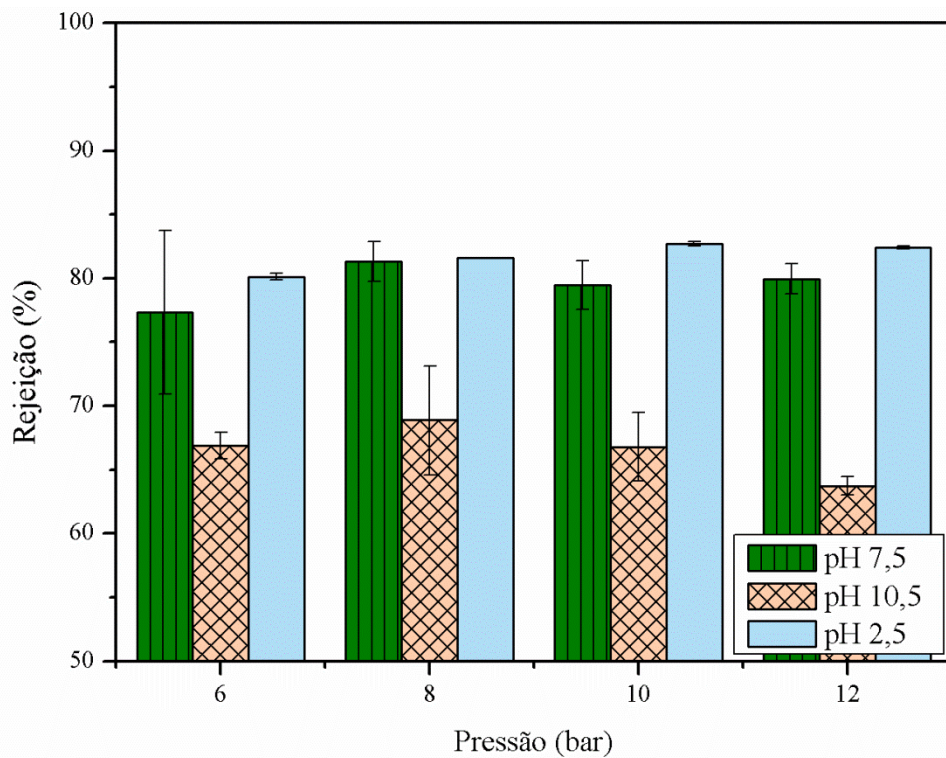


Figura 35 Porcentagem de rejeição da NF 270, nos diferentes pHs em estudo, para a concentração de 20 mg L⁻¹. Temperatura controlada de 25±1°C.



5.7 Variação do pH inicial: Parâmetros avaliados

O pH, a condutividade, COT e concentração de Atenolol no permeado também foram avaliados na segunda etapa deste estudo. Todos os valores dos parâmetros obtidos estão no anexo B.

Os valores de pH (figura 36, figura 37 e figura 38) do permeado não sofreram variações notáveis nas quatro pressões avaliadas, nas duas concentrações em estudo e diferentes pH iniciais, mantendo-se muitos próximos, isto para as três membranas em estudo (NF 90 (a), NF 90(b) e NF 270).

Figura 36 pH do permeado da NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

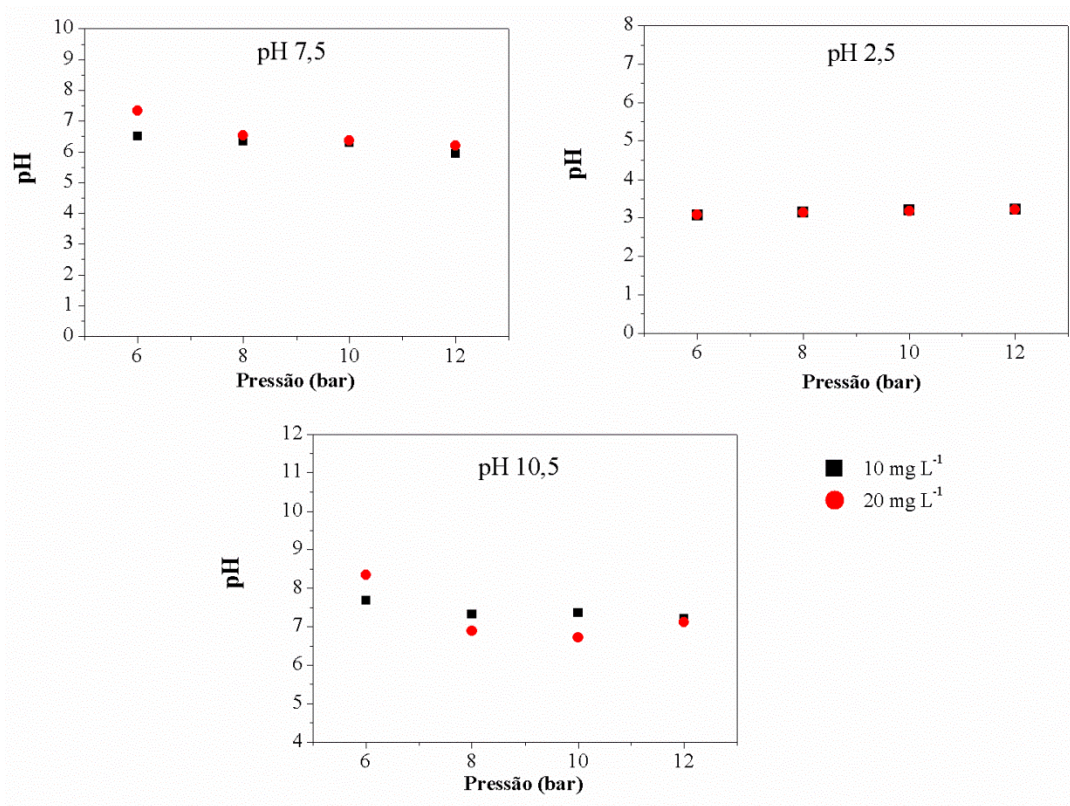


Figura 37 pH do permeado da NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

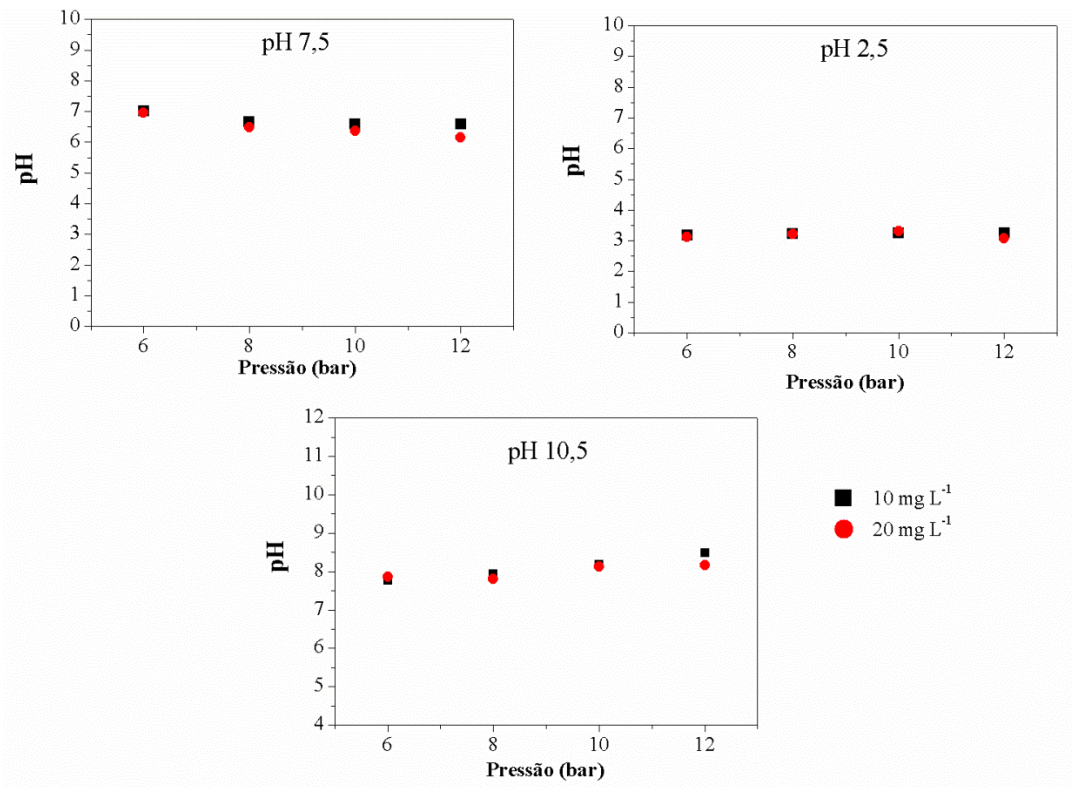
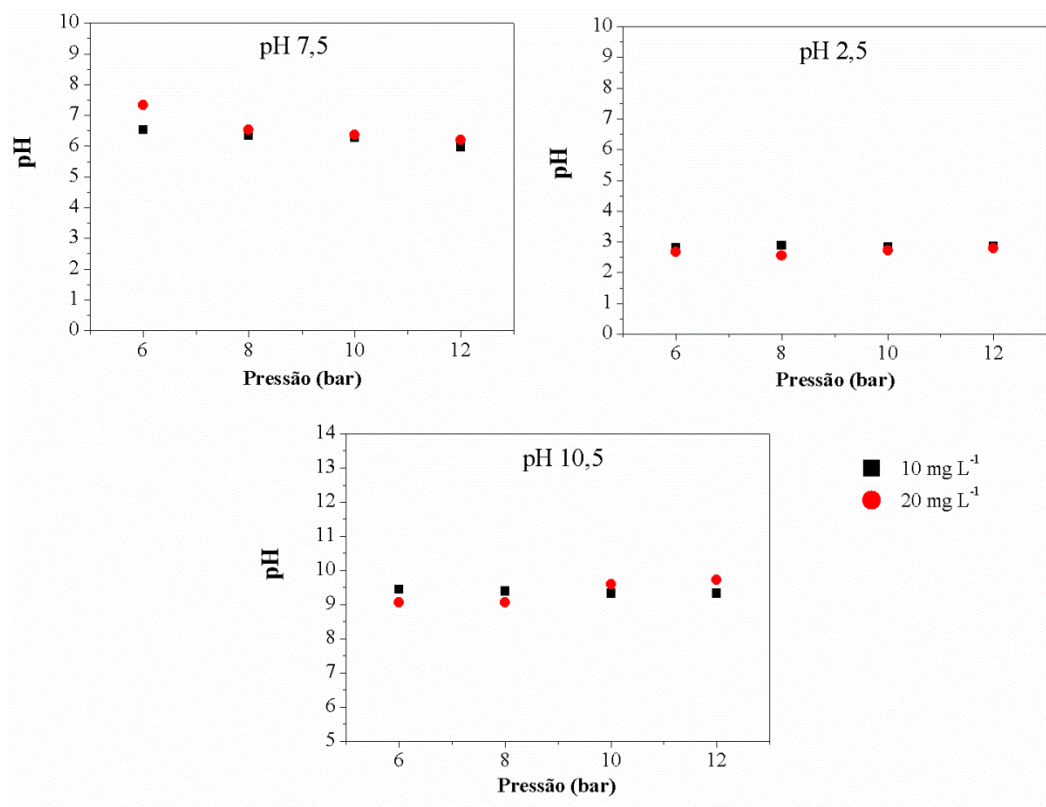


Figura 38 pH do permeado da NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH.



Em pH ácido a faixa de pH dos permeados em todas as condições em estudo manteve-se entre 2 e 3,5 não apresentando altas variações, isto para as três membranas em estudo. Para o pH alcalino a faixa de pH dos permeados manteve-se em uma faixa de 7 a 9,5. A NF 270 apresentou maiores valores de pH nos permeados do que as NF 90, pode-se inferir que por se tratar de uma membrana menos ‘apertada’ (com tamanho de poros um pouco maior do que a NF 90), a NF 270 facilita a passagem e assim tem um maior pH do permeado.

Quanto à condutividade, seus resultados estão expressos em porcentagem de remoção (figura 39, figura 40 e figura 41). Observa-se a baixa porcentagem de remoção para os permeados do estudo do pH sem modificação na NF 90a (figura 39) e NF 270 (figura 41). Isto se deve ao fato de a condutividade inicial já ser baixa (menor de $6 \mu\text{S cm}^{-1}$) e a solução conter somente água destilada e deionizada (com condutividade abaixo de $5 \mu\text{S cm}^{-1}$) e Atenolol. Além disso, não há adição de nenhuma solução para a correção do pH.

Já em relação aos experimentos em pH ácido e pH alcalino, a redução de condutividade é muito maior, principalmente nas NF 90. Este fato pode ser atribuído a uma condutividade inicial maior (resultante da adição de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico para modificação de pH) e de bons índices de rejeição que as membranas apresentam. Conforme realizados os ensaios de rejeição aos sais, observamos bons índices de rejeição para as membranas em estudo. Os bons resultados de redução da condutividade em pH ácido e pH alcalino se devem

principalmente pela boa remoção dos sais como sódio e sulfato presentes na solução utilizada para o ajuste do pH.

Figura 39 Porcentagem de remoção da condutividade do permeado da NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

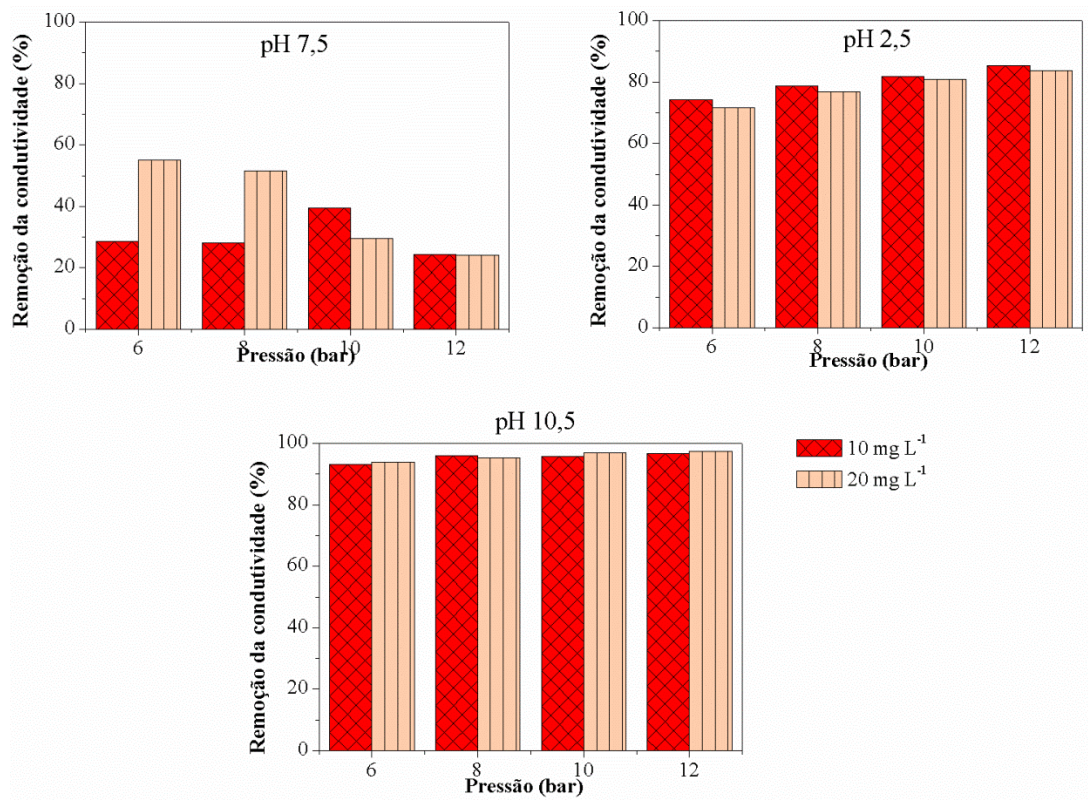


Figura 40 Porcentagem de remoção da condutividade do permeado da NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

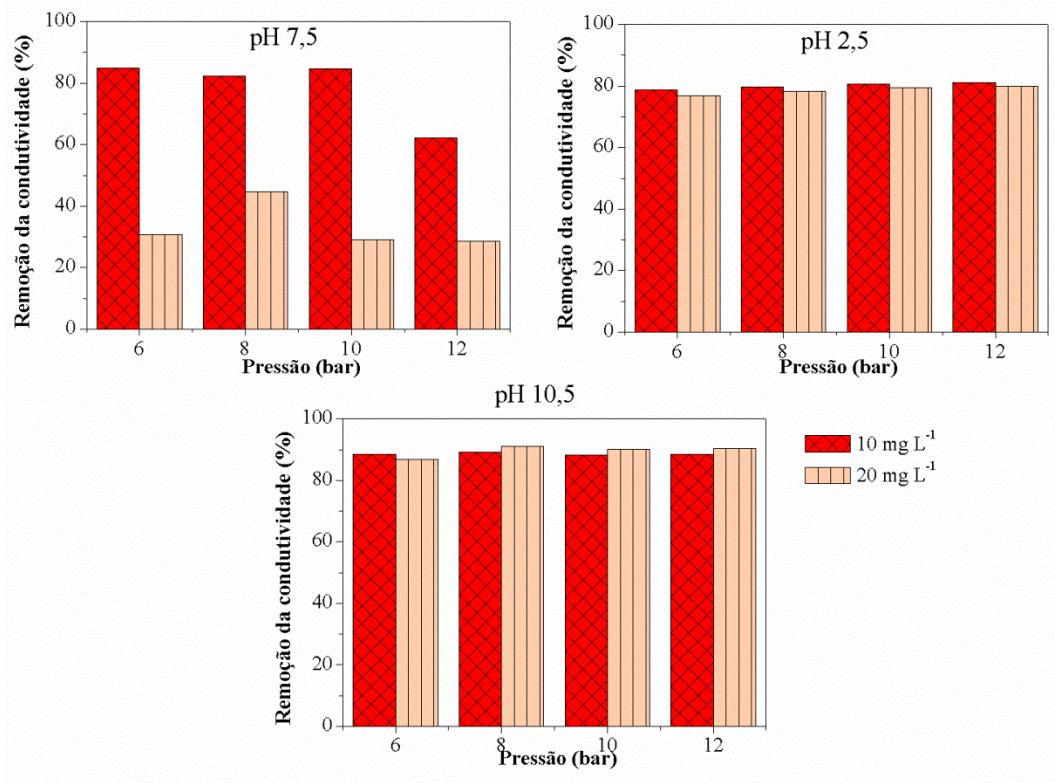
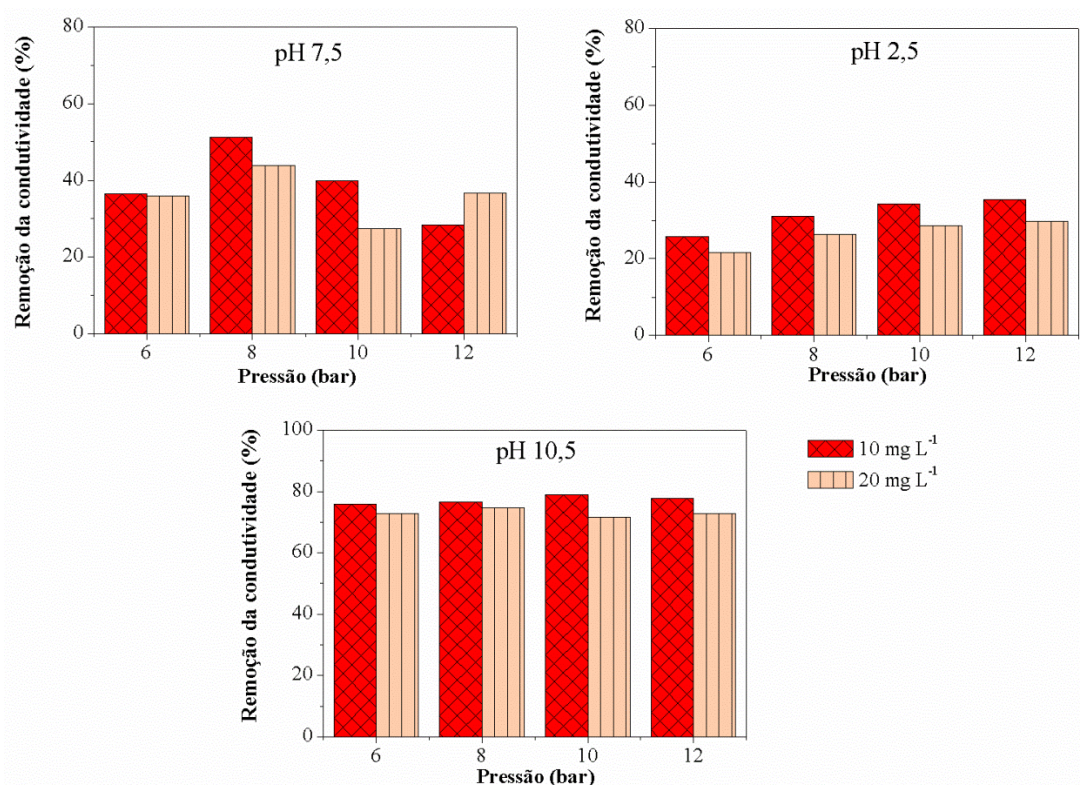


Figura 41 Porcentagem de remoção da condutividade do permeado da NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial



Os resultados de COT do permeado também são apresentados em forma de porcentagem de remoção (figura 42, figura 43 e figura 44). Os resultados são semelhantes aos valores de rejeição, uma vez que o valor do COT é resultado apenas da presença de Atenolol no permeado.

Melhores remoções de COT foram alcançados na concentração de 20 mg L⁻¹ em todas as pressões e pHs estudados, exceto para a NF 270 no pH alcalino (figura 44), no qual foram obtidos remoções semelhantes para as duas concentrações. Reafirmando os resultados de rejeição, as melhores remoções de COT para as NF 90 (figura 42 e figura 43) foram obtidas em pH ácido, enquanto que os menores valores foram obtidos no pH sem modificação.

Os menores resultados de remoção de COT foram obtidos com a NF 270 em pH alcalino, tal condição avaliada se mostrou menos eficiente que as demais.

Figura 42 Porcentagem de remoção de COT do permeado para a NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

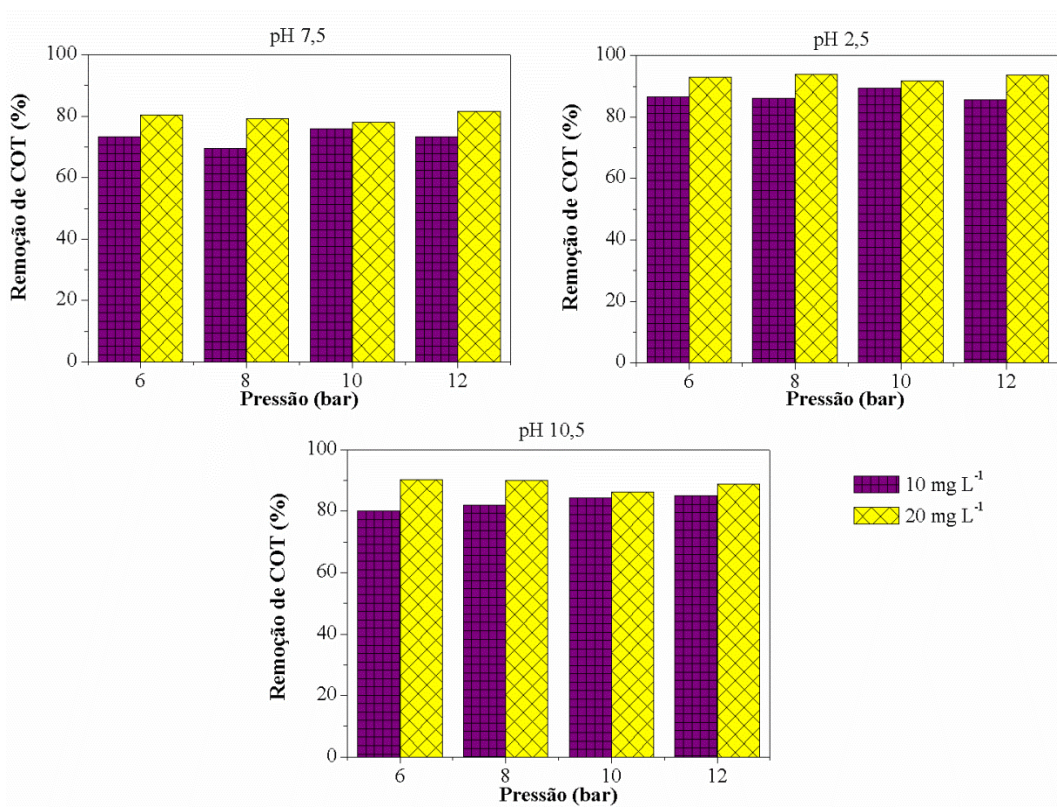


Figura 43 Porcentagem de remoção de COT do permeado para a NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

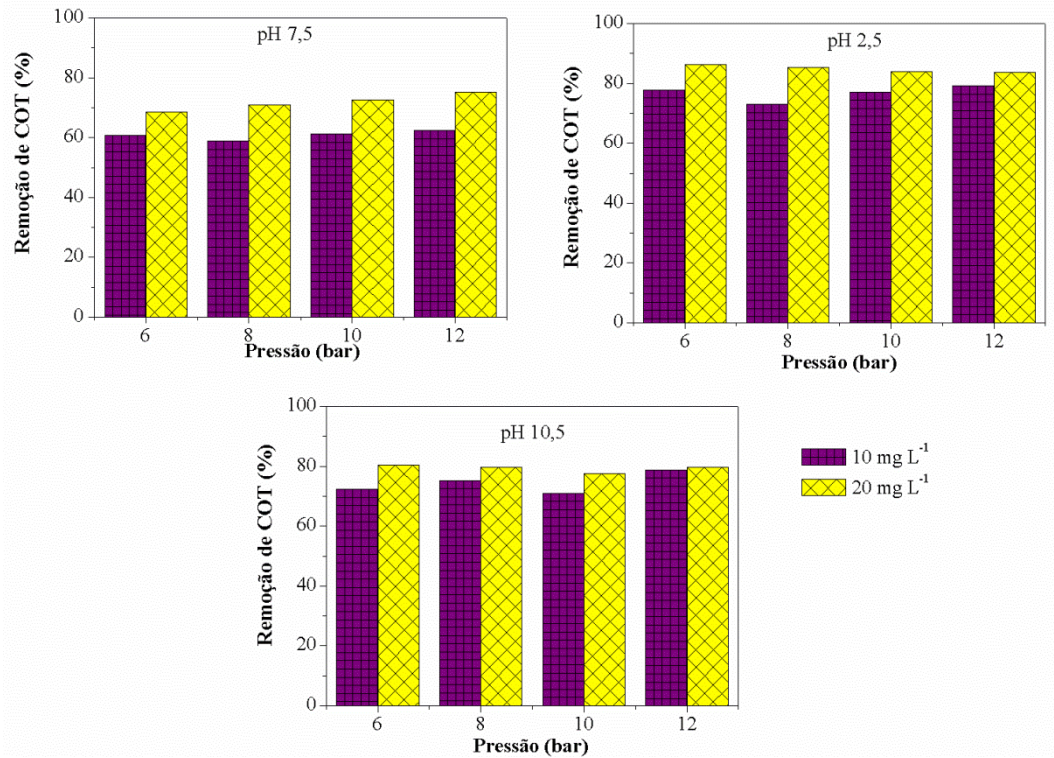
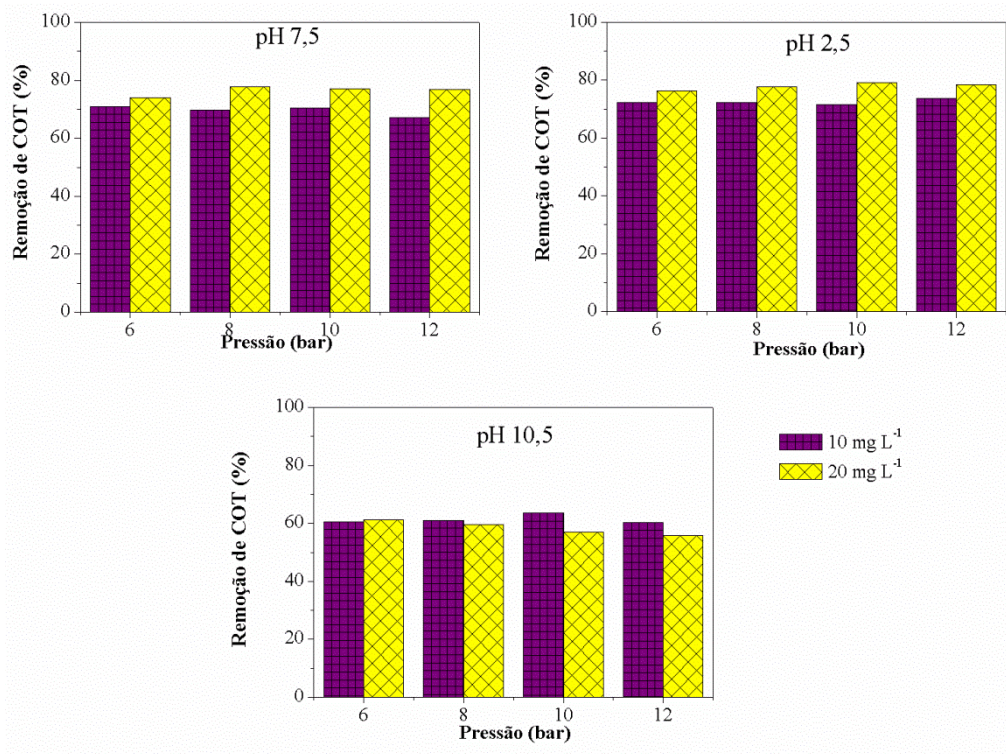


Figura 44 Porcentagem de remoção de COT do permeado para a NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.



Ainda, os resultados de concentração de Atenolol no permeado (figura 45, figura 46 e figura 47) complementam os parâmetros avaliados e discutidos até agora. Para as NF 90(a e b), as menores concentrações de Atenolol no permeado são atingidas em pH ácido, ficando abaixo de 1 mg L^{-1} em ambas as concentrações em estudo e nas quatro pressões avaliadas para a NF 90a (figura 45) e abaixo de 2 mg L^{-1} para a NF 90b (figura 46). Contudo, todos os permeados obtidos com as NF 90 apresentam baixas concentrações de Atenolol, levando em consideração a concentração inicial de 10 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} , mostrando-se eficientes na remoção do fármaco em estudo.

Com relação à concentração de Atenolol nos permeados obtidos com a NF 270 (figura 47), pode-se observar que seus valores são maiores quando comparados aos obtidos com as NF 90, não alcançando bons resultados em pH alcalino como as demais membranas avaliadas.

Figura 45 Concentração de Atenolol do permeado para a NF 90(a) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

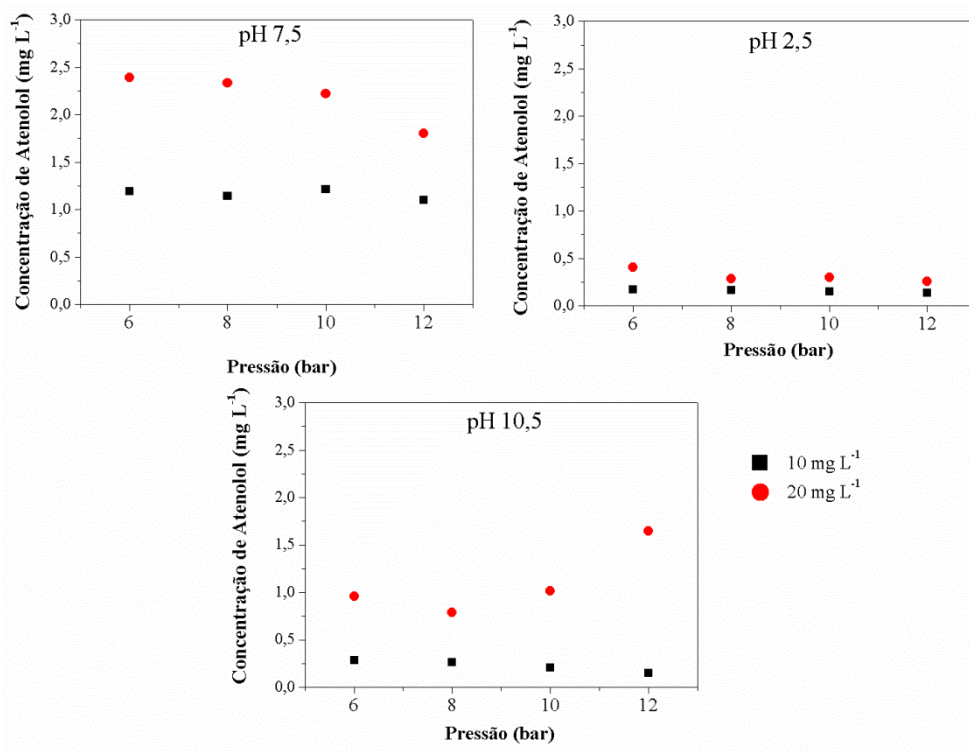


Figura 46 Concentração de Atenolol do permeado para a NF 90(b) nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.

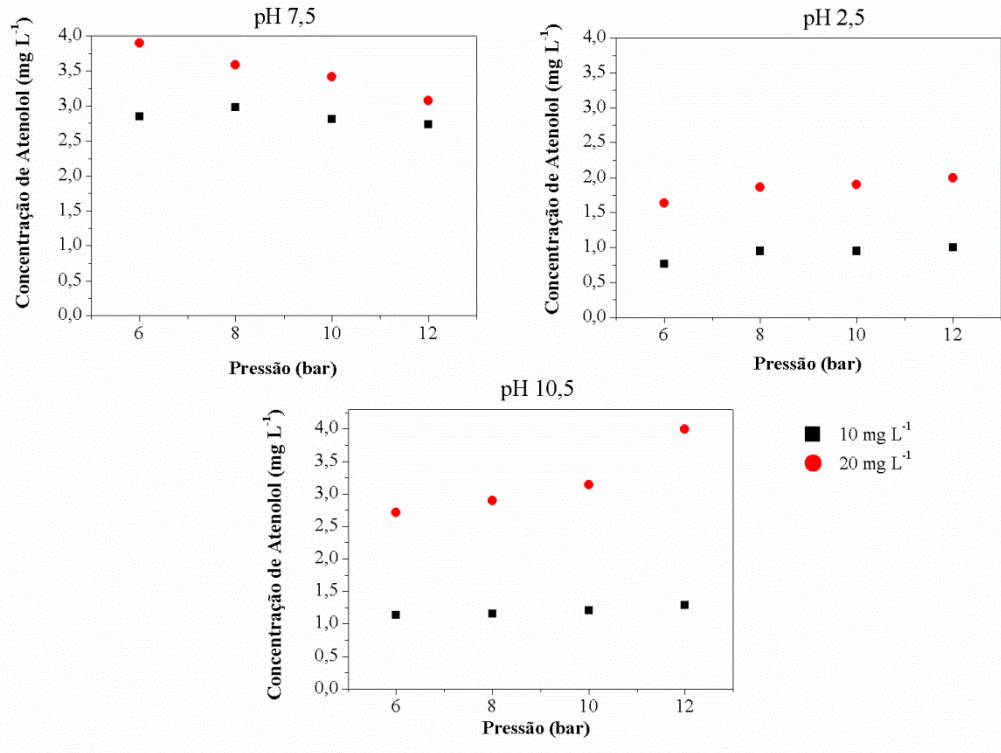
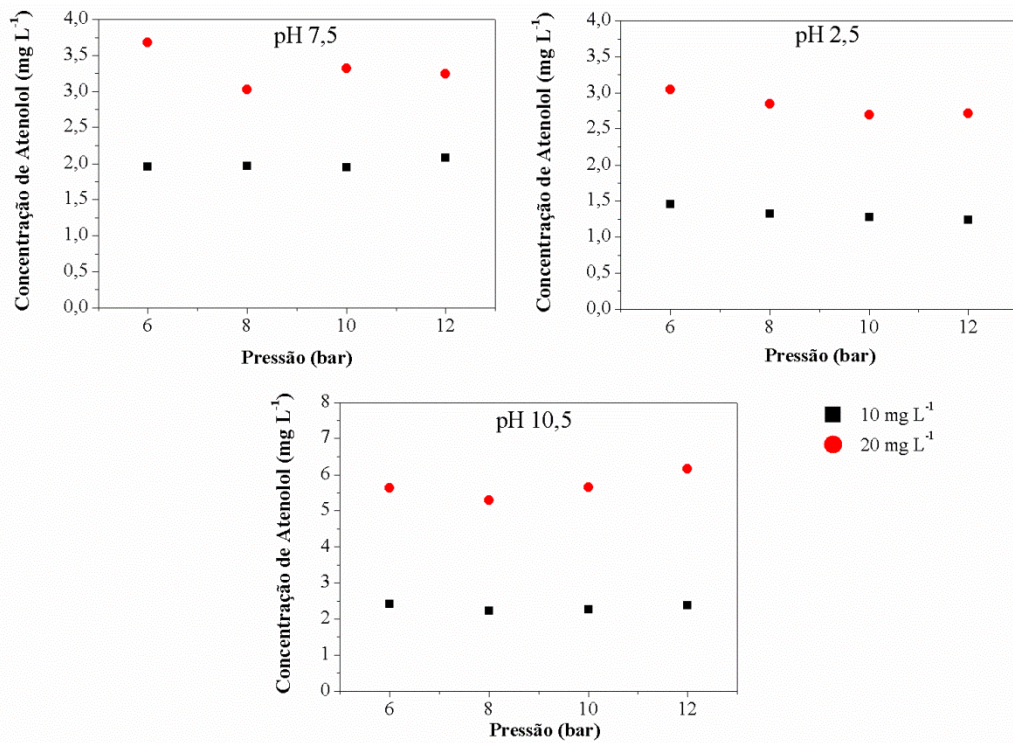


Figura 47 Concentração de Atenolol do permeado para a NF 270 nas diferentes pressões, concentrações e pH inicial.



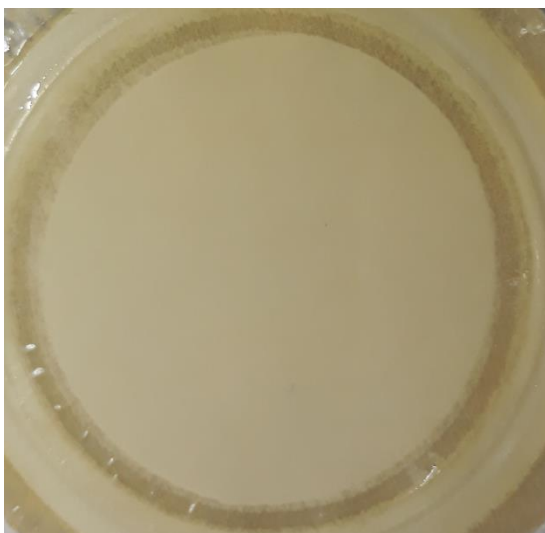
Além disso, em pH 2,5 para todas as membranas em estudo, a concentração de atenolol no permeado varia muito pouco da pressão mais baixa (6 bar) para a pressão mais elevada (12 bar) apresentando uma diferença menor do que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, bons resultados independente da pressão aplicada o que não ocorre para os outros pHs em estudo. Tanto para as NF 90 quanto para a NF 270 em pH 10,5 a maior concentração de Atenolol no permeado é obtida para a maior pressão de trabalho (12 bar), com maior diferença entre as pressões quando a concentração inicial de trabalho é de 20 mg L^{-1} .

5.8 Análises morfológicas das membranas

A fim de identificar a causa da redução da permeabilidade hidráulica e impossibilidade de retorno aos 90% da permeabilidade hidráulica inicial da membrana NF 90(a), foram realizadas diferentes análises: termogravimétrica (TGA), análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada horizontal (FT-IR/HATR) e microscopia eletrônica por varredura (MEV/EDS).

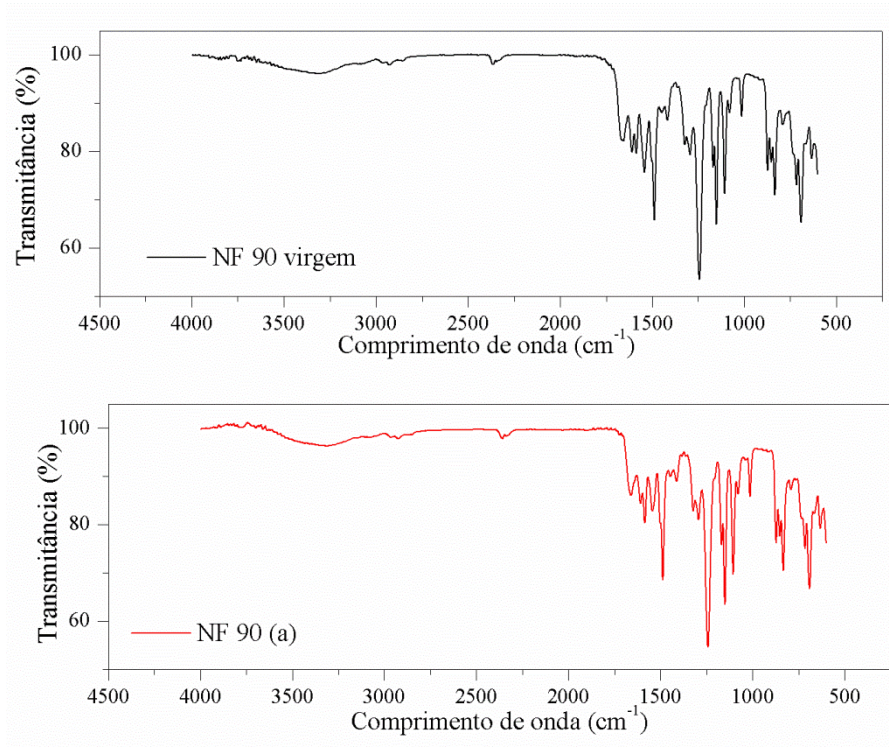
Vizualmente, como pode ser visto na figura 48, a membrana não apresenta sinais de alteração/coloração diferente na área de permeação. As marcas mais escuras são resultantes da vedação do equipamento.

Figura 48 Membrana NF 90(a) depois de realizados todos os ensaios de permeação.



Por meio das análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR/HATR) são obtidos os espectros (dados por curvas de transmitância versus comprimento de onda) que apresentam picos de absorção característicos para cada grupo funcional presente na superfície da membrana. Sendo assim, seria possível identificar alterações na superfície da membrana usada comparando seu espectro com o espectro da membrana virgem. Na figura 49 estão apresentados os espectros da membrana virgem e da membrana NF 90(a) usada.

Figura 49 Espectros FT-IR/HATR obtidos para a NF 90 virgem e para a NF 90(a) após todos os ensaios de permeação



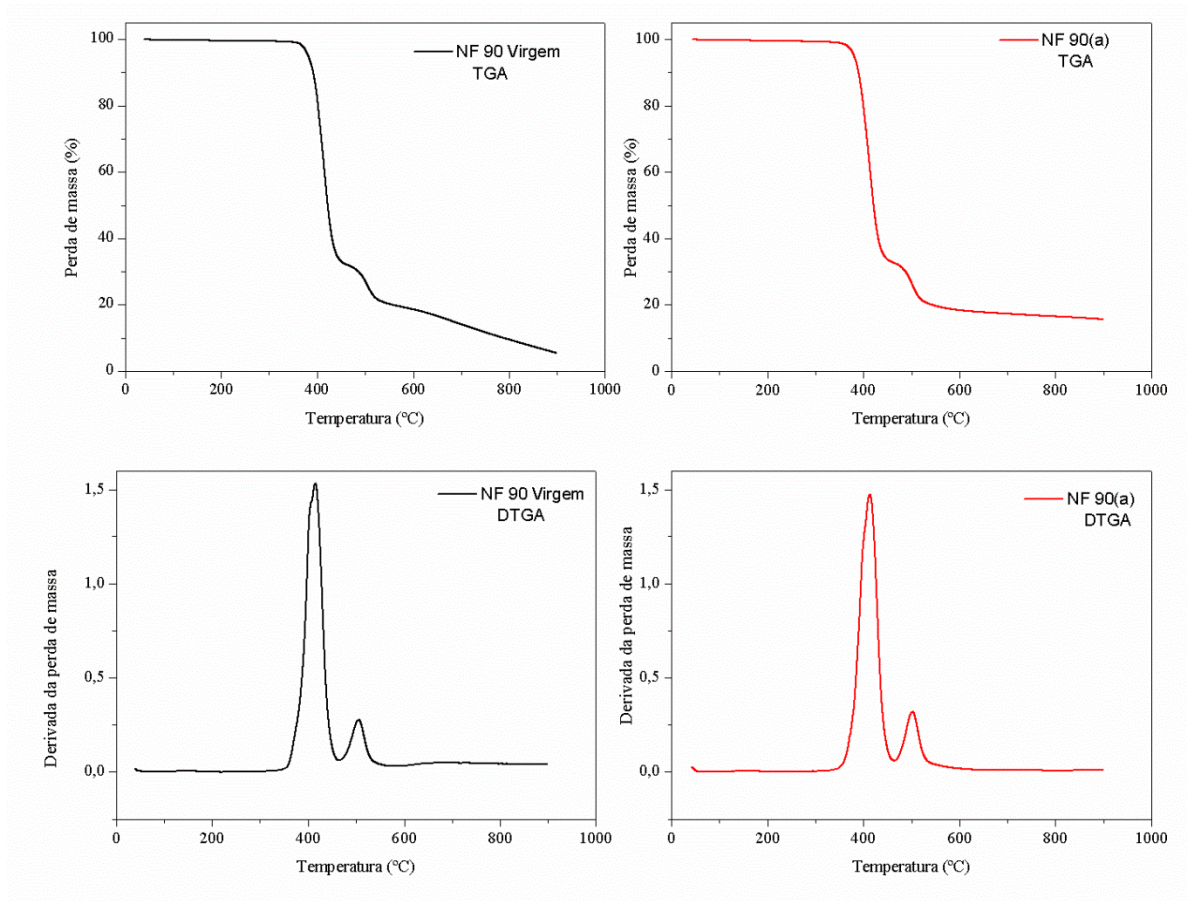
Observa-se que ambos os espectros apresentam picos de absorção praticamente idênticos, ou seja, é possível afirmar que não houve modificação de grupos funcionais na superfície da membrana usada NF90(a).

Com a análise termogravimétrica (TGA) é possível observar o comportamento dos materiais que compõem a membrana em diferentes temperaturas, além de detectar possíveis alterações na estabilidade térmica das membranas que possam ter ocorrido durante o processo de filtração (TENA *et al.*, 2012). Ainda, a TGA permite identificar a ocorrência de *fouling*, uma vez que o material acumulado sobre a membrana apresenta comportamento térmico diferente do material que compõem a membrana (GIACOBBO, 2010).

Os resultados da TGA são apresentados na figura 50. A Esquerda (em preto) estão a TGA e a DTGA (derivada da perda de massa) da membrana virgem, enquanto que a direita (em vermelho) estão os resultados da TGA e DTGA da NF 90(a). Com a DTGA é possível identificar de forma mais clara a perda de massa da amostra e a temperatura em que ela ocorre, uma vez que cada pico da derivada indica uma perda de massa proporcional à área abaixo da curva.

Ambas as membranas apresentam dois picos na DTGA relativos à perda de massa nas temperaturas entre 350 e 450 °C e 450 a 550 °C. Estas duas perdas de massa são referentes à degradação do poliéster (THÜRMER *et al.*,2010) e da polissulfona (VINODH *et al.*, 2011), tendo em vista que a membrana é composta por uma camada suporte de poliéster e uma camada intermediária de polissulfona.

Figura 50 TGA e DTGA da membrana NF90 virgem e membrana NF 90(a) após todos os ensaios de permeação

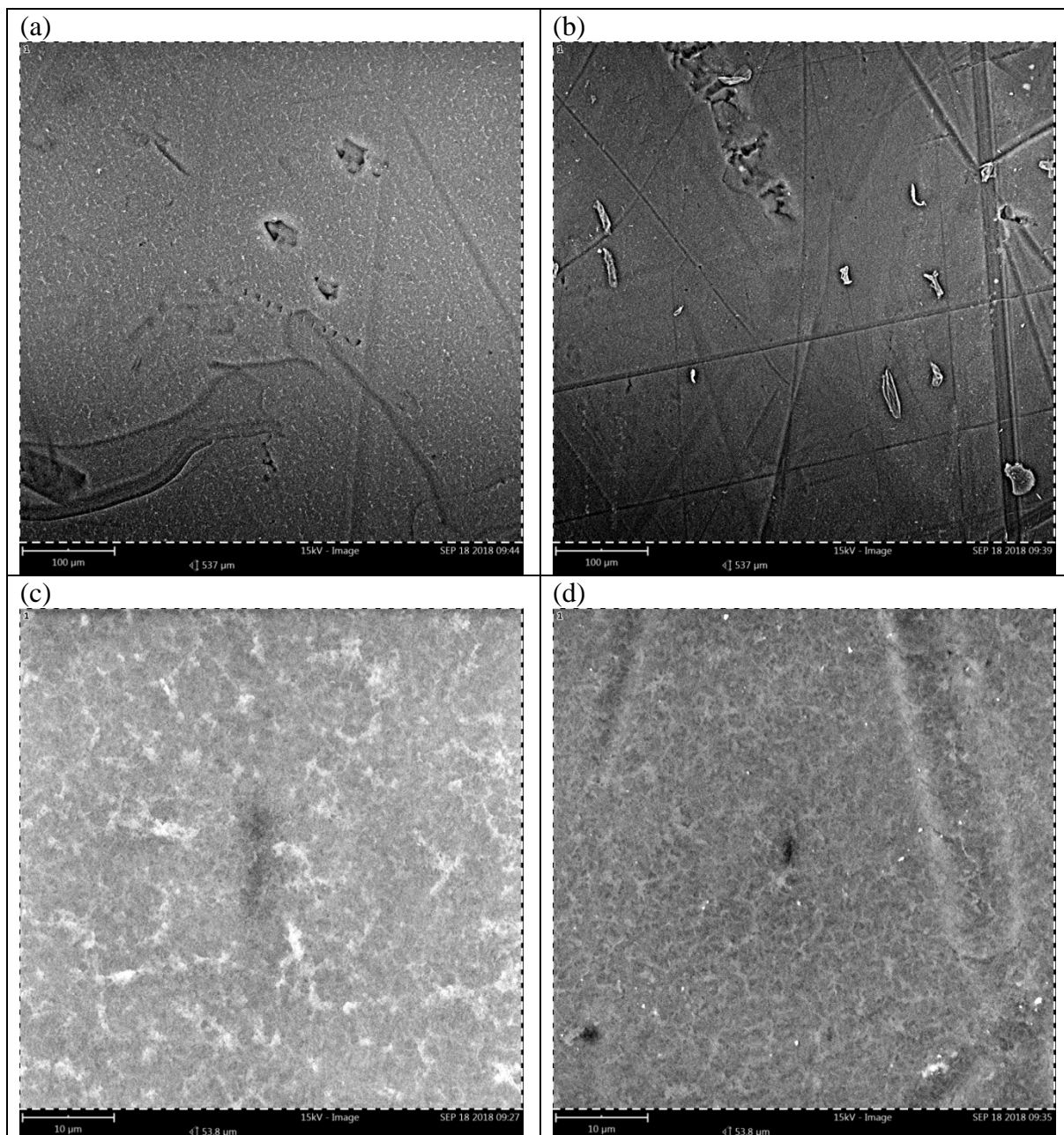


A diferença da TGA entre a membrana virgem e a membrana usada é o resíduo. A membrana virgem apresentou um resíduo de cerca de 5% enquanto que a NF 90(a) apresentou um resíduo de 15,5% que pode ser devido à presença de material inorgânico como sais ou material inerte.

Com o auxílio das imagens obtidas por MEV e também pelo EDS é possível verificar se há presença de material sobre a membrana. Neste intuito foram realizadas estas análises que

estão apresentas na figura 49. Foram analisadas a membrana virgem NF 90 e a membrana usada NF 90(a) em uma ampliação de 500 vezes (figura 51 a e b) e 5000 vezes (figura 51 c e d).

Figura 51 Imagens do MEV (a) NF90 virgem aumento de 500x (b) NF 90(a) usada aumento de 500x (c) NF 90 virgem aumento de 5000x (d) NF 90(a) usada aumento de 5000x.



Na ampliação em 500 vezes da membrana usada NF 90(a), figura 51 (b), observa-se alguns pontos brancos que não estão presentes sobre a membrana virgem, que parecem ser pequenas partículas dispersas sobre a membrana. Contudo, na imagem ampliada em 5000x (figura 51 c e d) tais partículas não são identificadas. Outra questão a ser observada é que a

membrana NF 90(a) usada apresenta-se ligeiramente mais densa do que a membrana virgem tanto para o aumento de 500x (figura 51 a e b) quanto para o aumento de 5000x (figura 51 c e d)

Com o auxílio do EDS é possível identificar quais os elementos químicos presentes na amostra e conseqüentemente qual material está sobre membrana. Os resultados de EDS são apresentados na tabela 16. Observa-se que não há outro elemento presente a não ser carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre que são os elementos que constituem a membrana, além de, com excessão do enxofre, serem elementos que compõem o atenolol.

Tabela 16 Resultado do EDS para a membrana virgem e a membrana usada NF 90(a)

Membrana	Elementos presentes (%)			
	C	O	N	S
NF 90 virgem	67,82	16,32	14,29	1,58
NF 90(a)	70,66	16,67	10,62	2,05

Observa-se que não há grandes diferenças entre as membranas na presença dos elementos, sendo a maior variação (cerca de 3,5%) em relação a presença de nitrogênio, o qual se encontra em maior quantidade na membrana virgem.

Diante de todos os resultados obtidos até aqui não é possível afirmar com clareza o que provocou o declínio da permeabilidade da primeira membrana utilizada (NF 90(a)), uma vez que não foi detectado mudanças na estrutura, nem material sobre a superfície membrana.

6 CONCLUSÕES

Utilizando-se membranas comerciais de nanofiltração, a NF 90 e a NF 270, o presente estudo permitiu avaliar o comportamento do processo de nanofiltração do fármaco Atenolol em diferentes condições de operação. Primeiramente foram avaliadas as permeabilidades à solução, a rejeição e a polarização por concentração em três diferentes velocidades axiais de alimentação (0,24, 0,48 e 0,96 m s⁻¹) e duas concentrações de Atenolol (10 e 20 mg L⁻¹). Desta etapa podem-se elencar as seguintes conclusões:

- Os melhores resultados de rejeição e permeabilidade, tanto para a NF 90 quanto para a NF 270, foram obtidos na velocidade tangencial de alimentação de 0,96 m s⁻¹;
- A velocidade na qual se obteve os menores valores de concentração de soluto próximo a superfície da membrana, ou seja, menor ocorrência de polarização por concentração para ambas as membranas em estudo, foi a de 0,96 m s⁻¹.
- A NF 90 apresentou os melhores coeficientes de rejeição, alcançado valores acima de 85% em todas as pressões e concentrações avaliadas. Seu ápice de rejeição foi de 88,8 % e ocorreu na pressão de 12 bar na concentração de 20 mg L⁻¹.
- A NF 270 apresentou rejeição ao Atenolol inferior a NF90, apresentando valores inferiores a 82% em todas as condições avaliadas;
- Para as condições avaliadas a NF 90 apresenta-se mais eficiente quando se trata de rejeição;
- Trabalhar com velocidade tangencial maior apresenta-se mais vantajoso, uma vez que são obtidos os melhores resultados de rejeição e a menor incidência de polarização por concentração.

Quanto à segunda etapa deste trabalho, na qual se avaliou o comportamento do processo de nanofiltração do Atenolol em diferentes pHs, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Os melhores resultados foram obtidos em pH ácido (pH 2,5) para todas as membranas avaliadas;
- A NF 90 apresentou melhor rejeição do que a NF 270, com resultados muito próximos a 90% em todas as pressões e concentração de Atenolol avaliadas em pH ácido;

- A NF 90 apresenta-se mais eficiente na remoção do fármaco Atenolol, alcançando bons resultados em todas as concentrações, pressões, e pHs avaliados;
- Para que se alcance maiores rejeições recomenda-se trabalhar em pH ácido, abaixo do valor do ponto isoelétrico da membrana ($pI = 4$).

7 TRABALHOS FUTUROS

A partir do presente estudo, pode-se sugerir a realização de trabalhos futuros, tais como:

- Estudo em escala piloto;
- Estudos em modo de concentração;
- Avaliar outras membranas de nanofiltração;
- Utilizar concentrações ainda menores, na faixa de micrograma ou nanograma, quando possível;
- Avaliar a influência de uma matriz real, no caso esgoto doméstico, ou um efluente de uma indústria farmacêutica.
- Verificar o comportamento em pressões maiores.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO-OLIVARES, C.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; OJEDA-GONZÁLEZ, R.J.; *et al.* Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 130–138, 2016.

ALIDINA, M.; HOPPE-JONES, C.; YOON, M.; *et al.* The occurrence of emerging trace organic chemicals in wastewater effluents in Saudi Arabia. **Science of The Total Environment**, v. 478, p. 152–162, 2014.

ANDRADE, L.H.; MENDES, F.D.S.; ESPINDOLA, J.C.; *et al.* Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 126, p. 21–29, 2014.

ANDRÉ PACHECO DOS SANTOS BRACEIRO. **Utilização da Tecnologia de Separação por Membranas na Reabilitação de Sistemas de Tratamento de Água**. Dissertação, Universidade Nova de Lisboa, 2014. Disponível em: <https://run.unl.pt/bitstream/10362/14201/1/Braceiro_2014.pdf>.

ARCHER, E.; PETRIE, B.; KASPRZYK-HORDERN, B.; *et al.* The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. **Chemosphere**, v. 174, p. 437–446, 2017.

ARMOA, M. H.; JR, M. J.. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia**, v. 2, n. 1, p. 80–97, 2011.

ARRIETA-CORTES, R.; FARIAS, P.; HOYO-VADILLO, C.; *et al.* Carcinogenic risk of emerging persistent organic pollutant perfluorooctane sulfonate (PFOS): A proposal of classification. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 83, p. 66–80, 2017.

AUBERTHEAU, E.; STALDER, T.; MONDAMERT, L.; *et al.* Impact of wastewater treatment plant discharge on the contamination of river biofilms by pharmaceuticals and antibiotic resistance. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 1387–1398, 2017.

AZAÏS, Antonin; MENDRET, Julie; GASSARA, Sana; *et al.* Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 313–327, 2014.

AZAÏS, A.; MENDRET, J.; PETIT, E.; *et al.* Evidence of solute-solute interactions and cake enhanced concentration polarization during removal of pharmaceuticals from urban wastewater by nanofiltration. **Water Research**, v. 104, p. 156–167, 2016.

AZUMA, T.; ISHIDA, M.; HISAMATSU, K.; *et al.* A method for evaluating the pharmaceutical deconjugation potential in river water environments. **Chemosphere**, v. 180, p. 476–482, 2017.

BADER, M.S.H. Nanofiltration for oil-fields water injection operations: analysis of concentration polarization. **Desalination**, v. 201, n. 1–3, p. 106–113, 2006.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2nd ed. Chichester ; New York: J. Wiley, 2004.

BALAKRISHNA, K.; RATH, A.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; *et al.* A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, p. 113–120, 2017.

BARRIOS, J.A.; BECERRIL, E.; DE LEÓN, C.; *et al.* Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. **Fuel**, v. 149, p. 26–33, 2015.

BAYDUM, V. P. A. **Degradação de propanolol em efluente modelo através de processos oxidativos**. 2012. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; *et al.* Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011.

BELFORT, G. Membrane modules: comparison of different configurations using fluid mechanics. **Journal of Membrane Science**, v. 35, p. 245–270, 1988.

BERNARDES, A. M.; SIQUEIRA RODRIGUES, M. A.; ZOPPAS FERREIRA, J. (Orgs.). **Electrodialysis and Water Reuse**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-40249-4>>. Acesso em: 27 jan. 2019.

BERNHARD, K.; STAHL, C.; MARTENS, R.; *et al.* Two novel real time cell-based assays quantify beta-blocker and NSAID specific effects in effluents of municipal wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 115, p. 74–83, 2017.

BIELÉN, A.; ŠIMATOVIĆ, A.; KOSIĆ-VUKŠIĆ, J.; *et al.* Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. **Water Research**, v. 126, p. 79–87, 2017.

BITTNER, L.; TEIXIDO, E.; SEIWERT, B.; *et al.* Influence of pH on the uptake and toxicity of β -blockers in embryos of zebrafish, *Danio rerio*. **Aquatic Toxicology**, v. 201, p. 129–137, 2018.

BORTOLOTTO, L. A.; CONSOLIM-COLOMBO, F. M. Betabloqueadores adrenérgicos Adrenergic betablockers. **Revista Brasileira de Hipertensão**, v. 16, n. 4, p. 215–220, 2009.

BRAGHETTA, A.; DIGIANO, F. A.; BALL, W. P. Nanofiltration of Natural Organic Matter: pH and Ionic Strength Effects. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, n. 7, p. 628–641, 1997.

CAPLAR, V.; MIKOTID-MIHUN, Z.; HOFMAN, H.; *et al.* ATENOLOL. In: **Analytical Profiles of Drug Substances**. Orlando, Florida: Academic press, inc, 1984, v. 13.

CARTA, J.A.; GONZÁLEZ, J.; SUBIELA, V. Operational analysis of an innovative wind powered reverse osmosis system installed in the Canary Islands. **Solar Energy**, v. 75, n. 2, p. 153–168, 2003.

CASTRO, R. A. E. **Antagonistas adrenérgicos selectivos Beta 1: Estrutura do atenolol**. Tese, Universidade de Coimbra, 2006.

CHOCKALINGAM, A.; CAMPBELL, N. R.; FODOR, J G. World Hypertension Day and global awareness. **Can J Cardiol**, v. 22, n. 7, p. 553–555, 2006.

CRISTALE, J.; GARCÍA VÁZQUEZ, A.; BARATA, C.; *et al.* Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. **Environment International**, v. 59, p. 232–243, 2013.

CUNHA, V.; BURKHARDT-MEDICKE, K.; WELLNER, P.; *et al.* Effects of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on multixenobiotic resistance (MXR) related efflux transporter activity in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 136, p. 14–23, 2017.

DANG, H. Q.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. The effects of feed solution temperature on pore size and trace organic contaminant rejection by the nanofiltration membrane NF270. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 43–51, 2014.

DEL ROSARIO, K. L.; MITRA, S.; HUMPHREY, C. P.; *et al.* Detection of pharmaceuticals and other personal care products in groundwater beneath and adjacent to onsite wastewater treatment systems in a coastal plain shallow aquifer. **Science of The Total Environment**, v. 487, p. 216–223, 2014.

DÉON, S.; DUTOURNIÉ, P.; FIEVET, P.; *et al.* Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions. **Water Research**, v. 47, n. 7, p. 2260–2272, 2013.

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 199–207, 2016.

DOEDERER, K.; FARRÉ, M. J.; PIDOU, M.; *et al.* Rejection of disinfection by-products by RO and NF membranes: Influence of solute properties and operational parameters. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 195–205, 2014.

FARIDIRAD, F.; ZOURMAND, Z.; KASIRI, N.; *et al.* Modeling of suspension fouling in nanofiltration. **Desalination**, v. 346, p. 80–90, 2014.

FERNANDES, V. M. G. **Estudo numérico e experimental de escoamentos e transferência demassa em módulos enrolados em espiral para nanofiltração e osmose inversa**. 2000. 367 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

FRÉDÉRIC, O.; YVES, P. Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent. **Chemosphere**, v. 115, p. 31–39, 2014.

GABET-GIRAUD, V.; MIÈGE, C.; CHOUBERT, J.M.; *et al.* Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 19, p. 4257–4269, 2010.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; *et al.* Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; *et al.* Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GHERASIM, C.; MIKULÁŠEK, P. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. **Desalination**, v. 343, p. 67–74, 2014.

GIACOBBO, A. **Recuperação de Polifenóis e Polissacarídeos de Efluentes Vinícolas através de processos de separação por membranas.** 2015. 196 f. Tese. Programa de pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2015.

GIACOBBO, A.; BERNARDES, A. M.; DE PINHO, M. N. Sequential pressure-driven membrane operations to recover and fractionate polyphenols and polysaccharides from second racking wine lees. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 49–54, 2017.

GIACOBBO, A. **Biorreator a membrana aplicado ao tratamento de efluentes.** 2010. 92 f. Dissertação. Programa de pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2010.

GIACOBBO, A.; MOURA BERNARDES, A.; FILIPE ROSA, M.; *et al.* Concentration Polarization in Ultrafiltration/Nanofiltration for the Recovery of Polyphenols from Winery Wastewaters. **Membranes**, v. 8, n. 3, p. 46, 2018.

GIERSZEWSKA, M.; OSTROWSKA-CZUBENKO, J. Chitosan-based membranes with different ionic crosslinking density for pharmaceutical and industrial applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 501–511, 2016.

HABERT, A. C. **Processos de separação por membranas.** Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; *et al.* Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HARO, N. K.; DEL VECCHIO, P.; MARCILIO, N. R.; *et al.* Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 214–219, 2017.

HIPERTENSÃO, Sociedade Brasileira de. **O que é hipertensão**. 2017. Disponível em: <<http://www.sbh.org.br/geral/oque-e-hipertensao.asp>>. Acesso em: 25 jul. 2017.

HOSSEINI, S. S.; NAZIF, A.; ALAEI SHAHMIRZADI, M. A.; *et al.* Fabrication, tuning and optimization of poly (acrilonitrile) nanofiltration membranes for effective nickel and chromium removal from electroplating wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 187, p. 46–59, 2017.

ISHIDATE MOTOI; MASAHIKO HAYASHI; MACHIKO SAWADA; *et al.* Cytotoxicity test on medical drugs--chromosome aberration tests with Chinese hamster cells in vitro (author's transl). **Bulletin of National Institute of Hygienic Sciences**, v. 96, p. 55–61, 1977.

JELIC, A.; GROS, M.; GINEBREDA, A.; *et al.* Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1165–1176, 2011.

JEONG, T.; KIM, H. Y.; KIM, S. D. Multi-generational effects of propranolol on *Daphnia magna* at different environmental concentrations. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 188–194, 2015.

JI, Y.; ZENG, C.; FERRONATO, C.; *et al.* Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: Kinetics, toxicity and degradation pathways. **Chemosphere**, v. 88, n. 5, p. 644–649, 2012.

JIANG, J.; ZHOU, Z.; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292–300, 2013.

JIMENEZ-KAIRUZ, A. F.; LLABOT, J. M.; ALLEMANDI, D. A.; *et al.* Swellable drug-polyelectrolyte matrices (SDPM). **International Journal of Pharmaceutics**, v. 288, n. 1, p. 87–99, 2005.

KÅRELID, V.; LARSSON, G.; BJÖRLENIUS, B.. Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 491–502, 2017.

KERMIA, A. E. B.; FOUIAL-DJEBBAR, D.; TRARI, M. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 8, p. 963–970, 2016.

KOLAR, B.; FINIZIO, A. Assessment of environmental risks to groundwater ecosystems related to use of veterinary medicinal products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 88, p. 303–309, 2017.

KOYUNCU, I.; TOPACIK, D. Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 33, n. 3, p. 283–294, 2003.

KÜLKAMP, I. C. **Avaliação da qualidade de cápsulas manipuladas de antihipertensivos. Validação de metodologias analíticas: titulométrica, espectrofotométrica e cromatográfica.** Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

LAN, Y.; COETSIER, C.; CAUSSERAND, C.; *et al.* On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 309–318, 2017.

LARSSON, D.G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751–755, 2007.

LI, D.; YANG, M.; HU, J.; *et al.* Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 80–86, 2008.

LI, S.; LIN, A. Y. Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation. **Chemosphere**, v. 139, p. 190–196, 2015.

LÓPEZ-DOVAL, J. C.; MONTAGNER, C. C.; DE ALBURQUERQUE, A. F.; *et al.* Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 1307–1324, 2017.

LUO, J.; WAN, Y. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. **Journal of Membrane Science**, v. 438, p. 18–28, 2013.

LUO, J.; WAN, Y. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. **Journal of Membrane Science**, v. 438, p. 18–28, 2013.

MAHLANGU, T.O.; MSAGATI, T.A.M.; HOEK, E.M.V.; *et al.* Rejection of pharmaceuticals by nanofiltration (NF) membranes: Effect of fouling on rejection behaviour. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 76–78, p. 28–34, 2014.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; CHEBBO, G.; *et al.* Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. **Waste Management**, v. 34, n. 7, p. 1217–1226, 2014.

MÄNTTÄRI, M.; PIHLAJAMÄKI, A.; NYSTRÖM, M. Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1–2, p. 311–320, 2006.

MEZZELANI, M.; GORBI, S.; DA ROS, Z.; *et al.* Ecotoxicological potential of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in marine organisms: Bioavailability, biomarkers and natural occurrence in *Mytilus galloprovincialis*. **Marine Environmental Research**, v. 121, p. 31–39, 2016.

- MINHALMA, M.; DE PINHO, M. N. Tannic-membrane interactions on ultrafiltration of cork processing wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 22–23, n. 0, p. 479–488, 2001
- MITTAL, B. V.; SINGH, A. K. Hypertension in the Developing World: Challenges and Opportunities. **American Journal of Kidney Diseases**, v. 55, n. 3, p. 590–598, 2010.
- MOHAMMAD, A.W.; TEOW, Y.H.; ANG, W.L.; *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.
- MOHAPATRA, S.; HUANG, C.; MUKHERJI, S.; *et al.* Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. **Chemosphere**, v. 159, p. 526–535, 2016.
- MOROI, K.; SATO, T. Comparison between procaine and isocarboxazid metabolism in vitro by a liver microsomal amidase-esterase. **Biochemical Pharmacology**, v. 24, n. 16, p. 1517–1521, 1975.
- MOROI, K.; SATO, T. Comparison between procaine and isocarboxazid metabolism in vitro by a liver microsomal amidase-esterase. **Biochemical Pharmacology**, v. 24, n. 16, p. 1517–1521, 1975.
- MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2nd ed. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic, 1996.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, PubChem Compound Database; CID=2249, 2018.<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2249#section=Top> (acesso em 15 de junho, 2018).
- NAKARI, O.; PIHLAJAMÄKI, A.; MÄNTTÄRI, M. Permeability of dilute ionic liquid solutions through a nanofiltration membrane – Effect of ionic liquid concentration, filtration pressure and temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 163, p. 267–274, 2016.
- NGHIEM, L. D.; HAWKES, S. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 1, p. 176–184, 2007.
- NGHIEM, L. D.; SCHÄFER, A. I.; ELIMELECH, Menachem. Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 19, p. 7698–7705, 2005.
- NUNES, B. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. **Captar**, [s.i], v. 2, n. 1, p.9–20, 2010.
- OATLEY, D. L.; LLENAS, L.; PÉREZ, R.; *et al.* Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 173, p. 1–11, 2012.

ONG, Y. K.; LI, F. Y.; SUN, Shi-Peng; *et al.* Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies. **Chemical Engineering Science**, v. 114, p. 51–57, 2014.

OWUSU-AGYEMAN, I.; JEIHANIPOUR, A.; LUXBACHER, T.; *et al.* Implications of humic acid, inorganic carbon and speciation on fluoride retention mechanisms in nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 528, p. 82–94, 2017.

PAÍGA, P.; SANTOS, L. H.M.L.M.; RAMOS, S.; *et al.* Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. **Science of The Total Environment**, v. 573, p. 164–177, 2016.

PAPAGEORGIOU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of The Total Environment**, v. 543, p. 547–569, 2016.

PAROLINI, M.; BINELLI, A.; PROVINI, A. Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 6, p. 1586–1594, 2011.

PASSOS, V. M. A.; ASSIS, T. D.; BARRETO, S. M. Hipertensão arterial no Brasil: estimativa de prevalência a partir de estudos de base populacional. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 15, n. 1, p. 35–45, 2006.

PATTERSON, T. A.; TWADDLE, N. C.; ROEGGE, C. S.; *et al.* Concurrent determination of bisphenol A pharmacokinetics in maternal and fetal rhesus monkeys. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 267, n. 1, p. 41–48, 2013.

PELTZER, P. M.; LAJMANOVICH, R. C.; ATTADEMO, A. M.; *et al.* Ecotoxicity of veterinary enrofloxacin and ciprofloxacin antibiotics on anuran amphibian larvae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 51, p. 114–123, 2017.

PEREIRA, A. M.P.T.; SILVA, L. J.G.; MEISEL, L. M.; *et al.* Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108–119, 2015.

PINO, L.; VARGAS, C.; SCHWARZ, A.; *et al.* Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 114–125, 2018.

PINTADO-HERRERA, M. G.; WANG, C.; LU, J.; *et al.* Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 128–138, 2017.

PINTO, A. C. S.; DE BARROS GROSSI, L.; DE MELO, R. A. C.; *et al.* Carwash wastewater treatment by micro and ultrafiltration membranes: Effects of geometry, pore size, pressure difference and feed flow rate in transport properties. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 143–148, 2017.

PORCELLI, N.; JUDD, S. Chemical cleaning of potable water membranes: The cost benefit of optimisation. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1389–1398, 2010.

PORTER, M. C. (Org.). **Handbook of industrial membrane technology**. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes Publications, 1990.

PUCKOWSKI, A.; MIODUSZEWSKA, K.; ŁUKASZEWICZ, P.; *et al.* Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 127, p. 232–255, 2016.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; VENTURA, F.; *et al.* Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. **Water Research**, v. 42, n. 14, p. 3601–3610, 2008.

RAM, C. V. S. Beta-Blockers in Hypertension. **The American Journal of Cardiology**, v. 106, n. 12, p. 1819–1825, 2010.

RAVIKUMAR, Y. V. L.; KALYANI, S.; SATYANARAYANA, S. V.; *et al.* Processing of pharmaceutical effluent condensate by nanofiltration and reverse osmosis membrane techniques. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 1, p. 50–56, 2014.

ROBERTS, J.; KUMAR, A.; DU, J.; *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. **Science of The Total Environment**, v. 541, p. 1625–1637, 2016.

ROBLES-MOLINA, J.; GILBERT-LÓPEZ, B.; GARCÍA-REYES, J. F.; *et al.* Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. **Science of The Total Environment**, v. 479–480, p. 247–257, 2014.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578–588, 2010.

SABIDÓ, M.; HOHENBERGER, T.; GRASSI, G. Pharmacological intervention in hypertension using beta-blockers: Real-world evidence for long-term effectiveness. **Pharmacological Research**, v. 130, p. 191–197, 2018.

SALVESON, A. **Trace Organic Compound Indicator Removal During Conventional Wastewater Treatment: WERF Report U1R08**. [s.l.]: IWA Publishing, 2013. Disponível em: <<http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3120253>>. Acesso em: 12 jul. 2018.

SANGION, A.; GRAMATICA, P. PBT assessment and prioritization of contaminants of emerging concern: Pharmaceuticals. **Environmental Research**, v. 147, p. 297–306, 2016.

SANTOS, L. H.M.L.M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; *et al.* Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of

ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of The Total Environment**, v. 461–462, p. 302–316, 2013.

SAÚDE, P. S. **Mercado farmacêutico brasileiro deve atingir US\$ 48 bilhões em 2020**. 2015. Disponível em: <<https://setorsaude.com.br/mercado-farmacutico-brasileiro-deve-atingir-us-48-bilhoes-em-2020/>>. Acesso em: 07 ago. 2017

SCHWINGE, J.; NEAL, P.R.; WILEY, D.E.; *et al.* Spiral wound modules and spacers. **Journal of Membrane Science**, v. 242, n. 1–2, p. 129–153, 2004.

SIDDIQUE, S.; KUBWABO, C.; HARRIS, S. A. A review of the role of emerging environmental contaminants in the development of breast cancer in women. **Emerging Contaminants**, v. 2, n. 4, p. 204–219, 2016.

SOLTANE, H. B.; ROIZARD, D.; FAVRE, E. Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: An experimental study. **Journal of Membrane Science**, v. 435, p. 110–119, 2013.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise**. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2011.

SUBEDI, B.; KANNAN, K. Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New York State, USA. **Science of The Total Environment**, v. 514, p. 273–280, 2015.

SUN, J.; LUO, Q.; WANG, D.; *et al.* Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 117, p. 132–140, 2015.

SUN, Q.; LV, M.; HU, A.; *et al.* Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 277, p. 69–75, 2014.

TAHERAN, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; *et al.* Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. **Science of The Total Environment**, v. 547, p. 60–77, 2016.

TANG, K.; OOI, G. T.H.; LITTY, K.; *et al.* Removal of pharmaceuticals in conventionally treated wastewater by a polishing moving bed biofilm reactor (MBBR) with intermittent feeding. **Bioresource Technology**, v. 236, p. 77–86, 2017.

TEWARI, S.; JINDAL, R.; KHO, Y.L.; *et al.* Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. **Chemosphere**, v. 91, n. 5, p. 697–704, 2013.

THÜRMER, M. B.; POLETTO, P.; MARCOLIN, M.; *et al.* Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli (fluoreto de vinilideno) suportadas em poliéster - I: efeito do tratamento térmico nas propriedades das membranas. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 170–174, 2010.

TOBAJAS, M.; BELVER, C.; RODRIGUEZ, J.J. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO₂-ZnO/clay nanoarchitectures. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 596–606, 2017.

VALDÉS, M. E.; AMÉ, M. V.; BISTONI, M. A.; *et al.* Occurrence and bioaccumulation of pharmaceuticals in a fish species inhabiting the Suquía River basin (Córdoba, Argentina). **Science of The Total Environment**, v. 472, p. 389–396, 2014.

VALERIUS, T. [Uncertain position in the therapeutic team. Symposium for nurses on “Parenteral and Tube Feeding” and members’ congress of the German Nurses’ Association in Düsseldorf. **Schwestern Revue**, v. 13, n. 8, p. 38, 1975.

VATOVEC, C.; PHILLIPS, P.; VAN WAGONER, E.; *et al.* Investigating dynamic sources of pharmaceuticals: Demographic and seasonal use are more important than down-the-drain disposal in wastewater effluent in a University City setting. **Science of The Total Environment**, v. 572, p. 906–914, 2016.

VELÁZQUEZ, Y. Flores; NACHEVA, P. Mijaylova. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 192, p. 243–253, 2017.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; GALLETTI, A.; *et al.* Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 430, p. 109–118, 2012.

VIANA, P. Z. **Biorreator com Membrana Aplicado ao Tratamento de Esgotos Domésticos: Avaliação do Desempenho de Módulos de Membranas com Circulação Externa**. Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

VINODH, R.; PURUSHOTHAMAN, M.; SANGEETHA, D. Novel quaternized polysulfone/ZrO₂ composite membranes for solid alkaline fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 12, p. 7291–7302, 2011.

VYMAZAL, J.; DVOŘÁKOVÁ BŘEZINOVÁ, T.; KOŽELUH, M.; *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic – the first year of monitoring. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 354–364, 2017.

WANNMACHER, L. Rediscutindo o uso de betabloqueadores na hipertensão. **Uso racional de medicamentos: temas selecionados**, v. 4, n. 6, p. 1–6, 2007.

WOOD, T. P.; DU PREEZ, C.; STEENKAMP, A.; *et al.* Database-driven screening of South African surface water and the targeted detection of pharmaceuticals using liquid chromatography - High resolution mass spectrometry. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 453–462, 2017.

YUAN, S.; JIANG, X.; XIA, X.; *et al.* Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China. **Chemosphere**, v. 90, n. 10, p. 2520–2525, 2013.

ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS SAIS UTILIZADOS

Nas figuras 52 a 55 são apresentadas as curvas de calibração para a determinação da concentração de sais nos permeados e posterior avaliação da rejeição a sais.

Figura 52 Curva de calibração da concentração de NaCl vs condutividade. Solução mãe: 2 g L⁻¹.

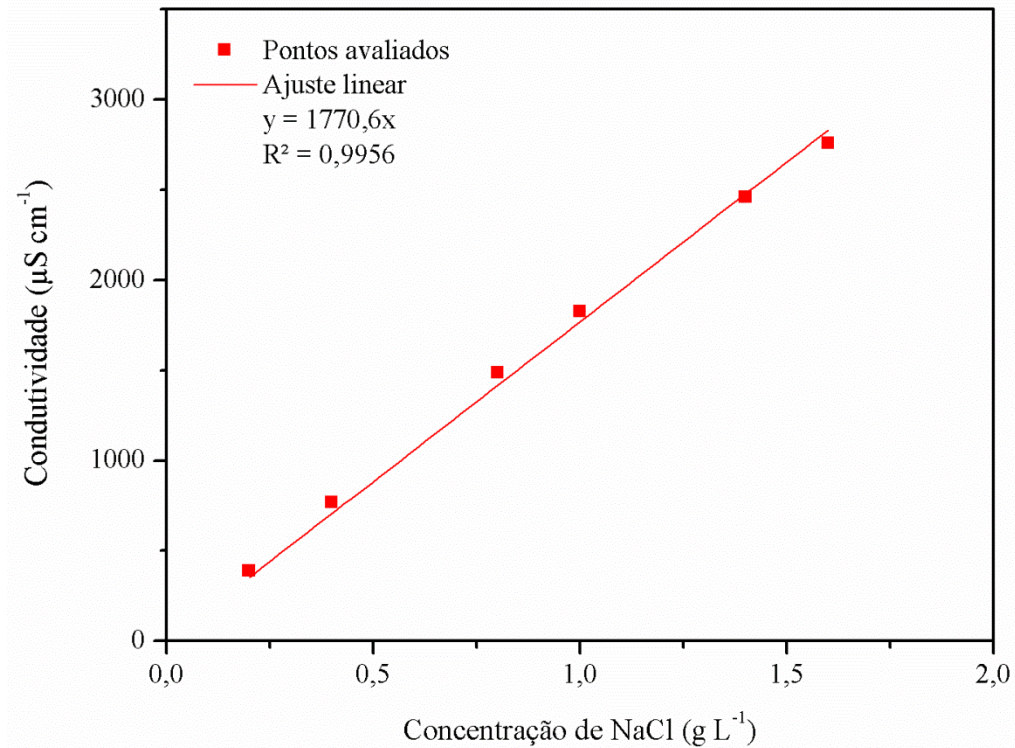


Figura 53 Curva de calibração da concentração de Na_2SO_4 vs condutividade. Solução mãe: 2 g L^{-1} .

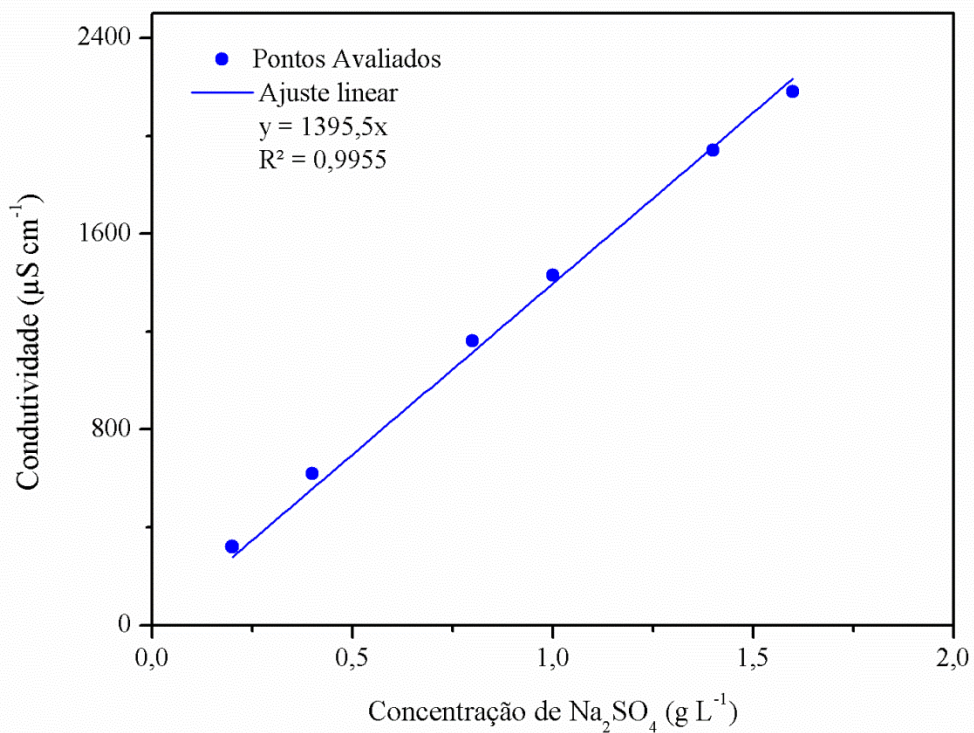


Figura 54 Curva de calibração da concentração de MgCl_2 vs condutividade. Solução mãe: 2 g L^{-1} .

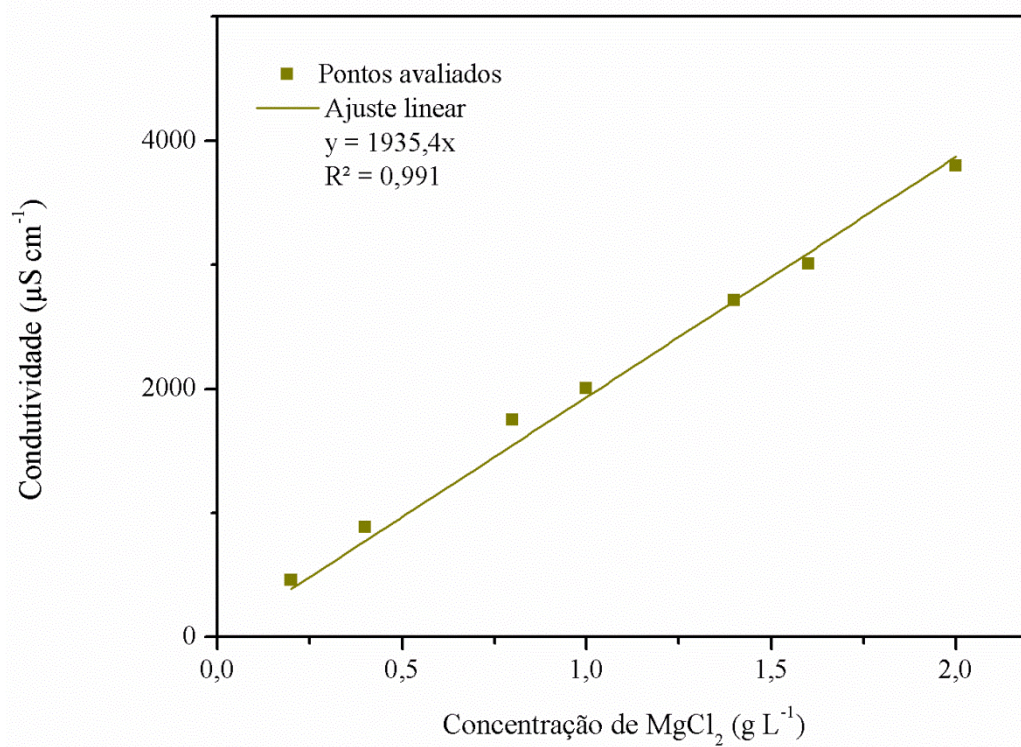
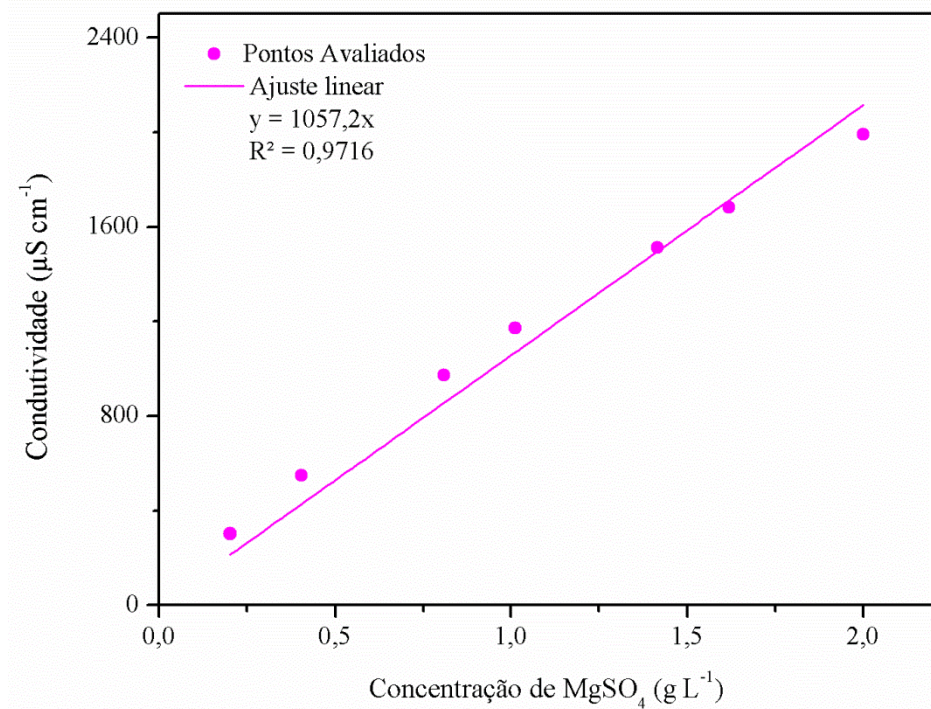


Figura 55 Curva de calibração da concentração de MgSO_4 vs condutividade. Solução mãe: 2 g L^{-1} .



ANEXO B – RESULTADOS DOS PARÂMETROS OBTIDOS NA SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO

Abaixo estão apresentados da tabela 17 a tabela 28 todos os resultados dos parâmetros avaliados em cada permeado de cada membrana.

Tabela 17 Condutividade do permeado (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).

Pressão	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) do permeado					
	10 (mg L^{-1})			20 (mg L^{-1})		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	264,5 ± 73,50	4,11 ± 0,07	7,09 ± 1,18	372,50 ± 7,50	2,83 ± 0,06	6,53 ± 1,97
8	218 ± 61,00	4,14 ± 0,66	4,08 ± 0,45	305,00 ± 11,00	3,05 ± 0,02	4,84 ± 0,81
10	187,5 ± 50,50	3,48 ± 0,53	4,48 ± 0,67	252,50 ± 0,50	4,44 ± 1,11	3,28 ± 0,02
12	151,5 ± 27,50	4,36 ± 0,44	3,47 ± 0,27	215,00 ± 25,00	4,78 ± 2,40	2,71 ± 0,08

Tabela 18 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).

Pressão	pH do permeado					
	10 (mg L^{-1})			20 (mg L^{-1})		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	3,08 ± 0,05	6,51 ± 0,09	7,69 ± 0,52	3,08 ± 0,01	7,34 ± 0,21	8,35 ± 1,33
8	3,15 ± 0,11	6,35 ± 0,09	7,33 ± 0,65	3,14 ± 0,03	6,54 ± 0,06	6,89 ± 0,04
10	3,21 ± 0,14	6,29 ± 0,08	7,36 ± 0,69	3,17 ± 0,03	6,37 ± 0,05	6,73 ± 0,23
12	3,22 ± 0,14	5,95 ± 0,17	7,21 ± 0,64	3,22 ± 0,01	6,21 ± 0,06	7,12 ± 0,39

Tabela 19 Carbono orgânico total (COT) do permeado (em mg C L^{-1}) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).

Pressão	COT do permeado					
	10 (mg L^{-1})			20 (mg L^{-1})		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	0,95 ± 0,24	1,83 ± 0,44	1,56 ± 0,90	0,99 ± 0,14	2,65 ± 0,33	1,41 ± 0,31
8	0,99 ± 0,10	2,10 ± 0,91	1,42 ± 0,86	0,86 ± 0,13	2,79 ± 0,41	1,47 ± 0,30
10	0,74 ± 0,06	1,66 ± 0,36	1,23 ± 0,63	1,13 ± 0,42	2,97 ± 0,53	2,00 ± 0,30
12	1,01 ± 0,17	1,83 ± 0,68	1,18 ± 0,55	0,88 ± 0,06	2,48 ± 0,58	1,64 ± 0,42

Tabela 20 Concentração de Atenolol no permeado (em mg L⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(a).

Pressão	Concentração de ATN do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	0,17 ± 0,01	1,19 ± 0,08	0,29 ± 0,17	0,41 ± 0,03	2,40 ± 0,36	0,96 ± 0,29
8	0,16 ± 0,00	1,15 ± 0,02	0,27 ± 0,15	0,29 ± 0,01	2,34 ± 0,33	0,79 ± 0,05
10	0,15 ± 0,01	1,22 ± 0,06	0,21 ± 0,16	0,30 ± 0,02	2,23 ± 0,40	1,02 ± 0,09
12	0,14 ± 0,02	1,10 ± 0,06	0,15 ± 0,13	0,25 ± 0,00	1,81 ± 0,14	1,64 ± 0,39

Tabela 21 Condutividade do permeado (em µS cm⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).

Pressão	Condutividade (µS cm) do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	218,50 ± 57,50	1,18 ± 0,17	12,02 ± 0,27	305,00 ± 7,00	6,81 ± 2,47	13,80 ± 1,50
8	209,50 ± 54,50	1,38 ± 0,25	11,19 ± 0,07	286,50 ± 7,50	3,45 ± 0,13	9,41 ± 2,43
10	199,00 ± 52,00	1,20 ± 0,08	12,21 ± 0,56	269,00 ± 7,00	4,42 ± 0,79	10,47 ± 3,48
12	195,00 ± 50,00	2,94 ± 0,60	11,99 ± 1,04	264,00 ± 8,00	4,45 ± 0,85	10,20 ± 3,15

Tabela 22 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).

Pressão	pH do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	3,18 ± 0,01	7,02 ± 0,27	7,77 ± 0,83	3,12 ± 0,01	6,96 ± 0,05	7,85 ± 0,81
8	3,22 ± 0,04	6,67 ± 0,44	7,94 ± 0,77	3,22 ± 0,02	6,49 ± 0,09	7,81 ± 0,50
10	3,24 ± 0,02	6,59 ± 0,48	8,19 ± 0,86	3,30 ± 0,04	6,37 ± 0,01	8,13 ± 1,00
12	3,24 ± 0,06	6,59 ± 0,46	8,48 ± 0,45	3,06 ± 0,02	6,14 ± 0,07	8,16 ± 0,85

Tabela 23 Carbono orgânico total (COT) do permeado (em mg C L⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).

Pressão	COT do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	1,54 ± 0,28	3,42 ± 0,17	2,29 ± 0,66	1,94 ± 0,13	4,64 ± 0,22	2,76 ± 0,43
8	1,88 ± 0,35	3,58 ± 0,23	2,04 ± 0,33	2,08 ± 0,24	4,27 ± 0,12	2,88 ± 0,16
10	1,59 ± 0,32	3,37 ± 0,14	2,40 ± 0,75	2,26 ± 0,20	4,05 ± 0,38	3,17 ± 0,17
12	1,45 ± 0,29	3,27 ± 0,16	1,75 ± 0,24	2,29 ± 0,02	3,66 ± 0,16	2,88 ± 0,30

Tabela 24 Concentração de Atenolol no permeado (em mg L⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 90(b).

Pressão	Concentração de ATN do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	0,76 ± 0,02	2,85 ± 0,05	1,13 ± 0,25	1,63 ± 0,01	3,90 ± 0,06	2,71 ± 0,23
8	0,95 ± 0,02	2,99 ± 0,07	1,16 ± 0,19	1,86 ± 0,03	3,59 ± 0,19	2,89 ± 0,14
10	0,95 ± 0,00	2,81 ± 0,06	1,20 ± 0,14	1,90 ± 0,02	3,41 ± 0,20	3,14 ± 0,22
12	1,00 ± 0,00	2,73 ± 0,02	1,28 ± 0,17	1,99 ± 0,00	3,08 ± 0,14	3,99 ± 0,01

Tabela 25 Condutividade do permeado (em µS cm⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.

Pressão	Condutividade (µS cm ⁻¹) do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	763 ± 175,00	3,66 ± 0,04	25,45 ± 2,25	1029,00 ± 25,00	4,03 ± 0,70	28,86 ± 1,74
8	709 ± 169,00	2,81 ± 0,03	24,61 ± 1,30	966,50 ± 24,50	3,53 ± 0,65	26,72 ± 1,39
10	674,5 ± 163,50	3,46 ± 0,77	22,10 ± 0,40	936,50 ± 21,50	4,58 ± 0,80	29,95 ± 3,56
12	664,5 ± 161,50	4,13 ± 0,15	23,35 ± 1,15	923,00 ± 21,00	3,98 ± 1,26	28,86 ± 1,85

Tabela 26 pH do permeado nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.

Pressão	pH do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	2,82 ± 0,04	6,52 ± 0,09	9,44 ± 0,26	2,67 ± 0,03	7,34 ± 0,06	9,07 ± 0,33
8	2,87 ± 0,10	6,35 ± 0,11	9,39 ± 0,13	2,55 ± 0,01	6,54 ± 0,09	9,06 ± 0,52
10	2,82 ± 0,03	6,26 ± 0,04	9,32 ± 0,09	2,72 ± 0,03	6,37 ± 0,06	9,59 ± 0,26
12	2,86 ± 0,05	5,98 ± 0,07	9,32 ± 0,13	2,77 ± 0,05	6,21 ± 0,02	9,71 ± 0,11

Tabela 27 Carbono orgânico total (COT) do permeado (em mg C L⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.

Pressão	COT do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	1,97 ± 0,24	2,08 ± 0,28	3,09 ± 0,36	3,26 ± 0,10	3,51 ± 0,38	5,67 ± 0,95
8	1,96 ± 0,08	2,17 ± 0,20	3,06 ± 0,65	3,09 ± 0,28	2,99 ± 0,08	5,88 ± 1,30
10	2,02 ± 0,18	2,13 ± 0,08	2,86 ± 0,42	2,90 ± 0,18	3,09 ± 0,12	6,27 ± 1,78
12	1,86 ± 0,01	2,36 ± 0,29	3,11 ± 0,48	2,97 ± 0,12	3,13 ± 0,13	6,45 ± 1,54

Tabela 28 Concentração de Atenolol no permeado (em mg L⁻¹) nas diferentes condições avaliadas para a NF 270.

Pressão	Concentração de ATN do permeado					
	10 (mg L ⁻¹)			20 (mg L ⁻¹)		
	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5	pH 2,5	pH neutro	pH 10,5
6	1,46 ± 0,05	1,96 ± 0,11	2,42 ± 0,24	3,04 ± 0,06	3,68 ± 0,81	5,64 ± 0,06
8	1,32 ± 0,02	1,97 ± 0,07	2,22 ± 0,16	2,85 ± 0,00	3,02 ± 0,24	5,29 ± 0,45
10	1,27 ± 0,00	1,95 ± 0,06	2,27 ± 0,23	2,70 ± 0,03	3,32 ± 0,29	5,65 ± 0,25
12	1,24 ± 0,01	2,09 ± 0,10	2,37 ± 0,29	2,71 ± 0,02	3,24 ± 0,21	6,17 ± 0,01