

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ÁGUAS POR  
ULTRA E NANOFILTRAÇÃO EM MEMBRANAS  
POLIMÉRICAS**

MARIA LÚCIA RIBEIRO

*Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento  
Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do  
Sul como requisito parcial para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia.*

**Orientador:** Prof. Dr. Sérgio João De Luca

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil	ENS/UFSC
Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia	IPH/UFRGS
Prof <sup>a</sup> Dr <sup>a</sup> Marly A. M. Jacobi	DQ/UFRGS
Prof <sup>a</sup> Dr <sup>a</sup> Maria Augusta De Luca	DQ/UFRGS

**Porto Alegre, outubro de 2002**

## **AGRADECIMENTOS:**

Ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a todos que colaboraram para efetivação deste trabalho em especial ao professor orientador, Dr. Sérgio João de Luca, pelo tempo dedicado, pelo incentivo e confiança.

À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho, aprovando e autorizando este programa de Doutorado.

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, pela utilização de toda infra-estrutura do LIMA- Laboratório Integrado do Meio Ambiente, especialmente ao REMAS - Laboratório de Remediação Natural, em especial ao prof. Dr. Henry X. Corseiul pelo apoio recebido, essencial para realização deste trabalho.

Ao laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS pela cessão do equipamento SPM Nanoscope IIIa, para as análises de microscopia de força atômica.

A professora Dra. Maria Augusta de Luca pela colaboração nas análises de microscopia eletrônica.

À Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas análises realizadas no CG-MS.

Ao prof. Dr. Maurício Gomes Constantino, USP- Ribeirão Preto, pelo uso do programa de modelagem molecular PCMODEL 7.0.

À CAPES pela concessão da bolsa do Programa Institucional de Capacitação Docente e Técnica -PICDT.

Aos meus pais

*Domingos e Celina*

## RESUMO

Os recursos hídricos superficiais e subterrâneos tem-se mostrado contaminados, cada vez mais freqüentemente, por substâncias orgânicas e inorgânicas, em nível de traços, prejudicando os seus usos mais nobres, por exemplo, abastecimento público. Este estudo teve por finalidade principal verificar a eficiência de rejeição por membranas poliméricas, de alguns compostos orgânicos tipo, naftaleno, carbofurano, tricloroetileno (TCE) e metil paration, em baixas concentrações. Empregou-se testes hidrodinâmicos de filtração, tipo "dead-end", com taxa de aplicação média de  $13,16 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  através das membranas comerciais de características distintas, uma de ultra (UE-50) e duas de nanofiltração (XN-40 e TS-80). Avaliou-se, também, a preparação de água contaminada para a filtração por membranas, através do pré-tratamento por oxidação do carbofurano em meio líquido, usando um desinfetante padrão, o hipoclorito de sódio. Após a oxidação desse composto, testes hidrodinâmicos de filtração foram realizados para verificar, também, a eficiência de rejeição dos sub-produtos. Por fim, foram realizados testes de envelhecimento das membranas que poderiam ser atacadas pelos compostos orgânicos em solução aquosa. Todos os ensaios foram realizados à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , empregando pressão de filtração de 4 atm. Os compostos orgânicos foram detectados por várias técnicas, principalmente cromatografia gasosa e líquida, sequenciada por espectrometria de massas. Para acompanhar o envelhecimento das membranas, em seis meses de uso, foi empregada microscopia de força atômica, através da medição de porosidade e de rugosidade superficiais. Em termos médios, nas três faixas de concentrações testadas, o metil paration foi o composto mais eficientemente removido pelas membranas em todos os testes realizados, com 59,82 % de rejeição pela membrana UE-50, 43,97 % pela membrana XN-40 e 56,12 % pela TS-80. O TCE foi rejeitado 28,42 %, 23,87 % e 21,42 % pelas membranas UE-50, XN-40 e TS-80, respectivamente. O naftaleno, foi rejeitado 20,61 %, 14,85 % e 12,63 % pelas membranas UE-50, XN-40 e TS-80, respectivamente. Para o carbofurano, a percentagem de rejeição pelas membranas UE-50, XN-40 e TS-80 foi, respectivamente, de 4,51 %, 4,88 % e 2,92 %. Dentre todas as membranas testadas, a membrana de polisulfona UE-50, de ultrafiltração, produziu a melhor eficiência na

rejeição de metil paration, tricloroetileno e naftaleno, com 59,82 %, 28,43 % e 20,61 % de rejeição, na ordem. A membrana de poliamida-uréia TS-80, de nanofiltração, proporcionou maior rejeição (56,12 %) que a membrana de poliamida XN-40, de nanofiltração (43,97 %), para o metil paration. Ao contrário, a membrana XN-40 mostrou uma rejeição maior (23,87 %) que a TS-80 para o tricloroetileno (21,42 %). Para o naftaleno, a membrana XN-40 também mostrou uma rejeição (14,85 %) maior que a TS-80 (12,63 %). A eficiência de rejeição do carbofurano foi a menor de todos os compostos ensaiados, independente da membrana. Se for assumido que a membrana de ultra deverá ser seguida pela de nanofiltração, a eficiência conjunta UE-50 + XN-40 será, em termos médios, para o naftaleno, carbofurano, tricloroetileno e metil paration, respectivamente, 32,24%, 9,19%, 45,60% e 77,44%. Para o conjunto UE-50 + TS-80 será de: 30,64%, 7,29%, 43,92% e 83,51%, não havendo diferenças estatisticamente significantes entre os dois conjuntos. Nos testes de pré-tratamento por oxidação do carbofurano, observou-se a formação do carbofurano hidrolisado e mais dois sub-produtos principais, SP-1 e SP-2, que foram rejeitados, 47,85 % e 92,80 %, respectivamente, pela membrana XN-40. Na verificação das perdas das características morfológicas pelo uso prolongado das membranas, sob ataque de compostos orgânicos em baixa concentração ("envelhecimento") verificou-se que a rugosidade (0, 3 e 6 meses) e a porosidade (0, 3 e 6 meses) foram consideravelmente alteradas. A porosidade da membrana XN-40 aumentou 42,86% e a da membrana TS-80 aumentou 34,57%, quando imersas por 3 meses. A rugosidade das membranas XN-40 e TS-80 nos testes de imersão por 3 meses, aumentou 5,37% e 291% respectivamente. Nos testes de imersão em 6 meses, o aumento da porosidade das membranas XN-40 e TS-80 foi de 29,67% e 18,52% respectivamente, enquanto que a rugosidade aumentou 25,27% e 155% para as mesmas. Conclui-se que membranas de nanofiltração poliméricas necessitam de pré-tratamentos para rejeitar, com segurança, e colocar dentro dos padrões de potabilidade, águas contaminadas com os compostos orgânicos tipo testados e que seu uso prolongado irá afetar as suas características de rejeição dos contaminates.

## ABSTRACT

Organic and inorganic matter, in trace level, is contaminating superficial and ground water resources more and more frequently, harming their most noble uses, such as, drinking water. The main object of this study was to verify the efficiency of rejection of some organic compounds such as naphthalene, carbofuran, trichloroethene (TCE) and parathion methyl, in low concentration. Hydrodynamic filtration “dead end” tests have been applied with average rates of  $13.16 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  through distinct characteristics of commercial membranes; one of ultra (UE-50) and two of nanofiltration (XN-40 and TS-80). The preparation of contaminated water was also evaluated, filtering the membranes by way of pre-treatment of oxidation of carbofuran in liquid, applying a standard disinfectant, hypochlorite sodium. After oxidation of this compound, hydrodynamic filtering tests were executed to verify the efficiency of rejection of the products. Finally, aging tests were carried out on the membranes that could be attacked by organic compounds in water solution. All the tests were carried out at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ , using filtration pressure of 4 atm. The organic compounds were detected through various techniques, mainly gas chromatography and high performance liquid chromatography, and, in sequence, by mass spectrometry. In order to accompany the aging of the membranes, in six months of use, the atomic force microscopy (AFM) was used by measuring porosity and superficial roughness. On the average, in the three lines of concentrations tested, the compound methyl parathion was the most efficiently removed by membranes, in all the tests, with 59.82% rejection by the membrane UE-50, 43.97% by the membrane XN-40 and 56.12% by the TS-80. TCE was rejected 28.42%, 23.87% e 21.42% by membranes UE-50, XN-40 and TS-80, respectively. Naphthalene was rejected 20.61%, 14.85% and 12.63% by membranes UE-50, XN-40 and TS-80 respectively. For the carbofuran, the percentage of rejection by the membranes UE-50, XN-40 and TS-80 was 4.51%, 4.88%, and 2.92%. Among all the membranes tested, the polysulfone membrane UE-50, of ultrafiltration, produced the most efficient rejection of parathion methyl, trichloroethene and naphthalene with 59.82%, 28.43% and 20.61% of rejection, in that order. The polyamide-urea membrane TS-80, of nanofiltration, had higher rejection (56.12%) than the polyamide XN-40, of nanofiltration (43.97%), to parathion methyl. On the contrary, the membrane XN-40

showed a higher rejection (23.87%) than the TS-80 to the trichloroethene (21.42%) and for the naphthalene, the membrane XN-40 also showed a higher rejection (14.85%) than the TS-80 (12.63%). The rejection efficiency of carbofuran was less than all the other tested compounds, independent of the membrane. Assuming ultrafiltration to be followed by nanofiltration, mean values of the joint efficiency of UE-50 + XN-40 were, for naphthalene, carbofuran, trichloroethene and parathion methyl, 32.24%, 9.19%, 45.60% and 77.44%, respectively. For the combination of UE-50 + TS-80, these values were 30.64%, 7.29%, 43.92% and 83.51%, no significant statistical differences were found between the two treatment combinations. In the oxidation and carbofuran pre-treatment tests, it was possible to observe the formation of hydrolyzed carbofuran and two other main by-products, SP-1 and SP-2, that were rejected, 47.85% and 92.80%, respectively, by the membrane XN-40. In verifying the loss of morphologic characteristics from long use of the membranes, under attack of organic compounds in low concentration (“aging”), it could be verified that roughness (0, 3 and 6 months) and the porosity (0, 3 and 6 months) had their characteristics considerably altered. The porosity of membrane XN-40 increased 42.86% when immersed for 3 months and the membrane TS-80 increased in 34.57%. The membrane roughness XN-40 and TS-80, in the immersion tests for 3 months, increased 5.37% and 291% respectively. In the 6 month immersion tests, the increase of porosity of the membranes XN-40 and TS-80 was 29.67% and 18.52% respectively, while the roughness increased 25.27% and 155%, for the same membranes. It can be concluded that polymeric nanofiltration membranes need pre-treatments to reject, with security, organic compounds in low concentration in the contaminated water to meet drinking water standards. Such pre-treatment would affect the efficiency of the membranes in rejecting contaminants after prolonged use.

**SUMÁRIO**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	Objetivo Principal	5
<b>2.2</b>	Objetivos Secundários	5
<b>3</b>	<b>LEVANTAMENTO DO ESTADO DA ARTE</b>	<b>6</b>
<b>3.1</b>	Técnicas de Tratamento de Águas Versus Remoção de Compostos e Sub-produtos Orgânicos por Membranas	6
<b>3.1.1</b>	Remoção de Orgânicos por Métodos Clássicos de Tratamento de Água	7
<b>3.1.1.1</b>	Emprego de Filtração por Membranas no Tratamento de Águas	8
<b>3.1.1.1.a</b>	Remoção de Compostos Orgânicos por Ultrafiltração	12
<b>3.1.1.1.b</b>	Remoção de Compostos Orgânicos por Nanofiltração	14
<b>3.2</b>	Processos de Filtração por Membranas	16
<b>3.3</b>	Materiais de Constituição das Membranas	18
<b>3.4</b>	Métodos de Quantificação dos Analitos Traços Orgânicos em Água	20
<b>3.4.1</b>	Análise de Naftaleno por HPLC e Detector de UV	20
<b>3.4.2</b>	Análise do Carbofurano	21
<b>3.4.3</b>	Análise do TCE	21
<b>3.4.4</b>	Análise do Metil Paration	21
<b>3.5</b>	Oxidação de Compostos Orgânicos em Meio Líquido	22
<b>3.5.1</b>	Reação de Hidrólise de Carbamatos e Fosforados com Água	23
<b>3.5.2</b>	Oxidação dos Compostos Orgânicos	25



<b>3.6</b>	Hipocloração de Águas	26
<b>3.7</b>	Caracterização Física das Membranas	27
<b>3.8</b>	Outros Métodos Físicos de Verificação de Danos	29
<b>3.9</b>	Conclusão da Literatura	32
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	Testes Hidrostáticos	34
<b>4.2</b>	Testes Hidrodinâmicos de Filtração	37
<b>4.3</b>	Detecção de Compostos Orgânicos	40
<b>4.3.1</b>	Análise do Naftaleno	41
<b>4.3.2</b>	Análise de Carbofurano	42
<b>4.3.3</b>	Análise de Tricloroetileno	42
<b>4.3.4</b>	Análise de Paration Metílico	43
<b>4.4</b>	Oxidação e Adsorção do Carbofurano nos Tecidos das Membranas	43
<b>4.4.1</b>	Testes de Oxidação	43
<b>4.5</b>	Equipamentos para a Detecção de Carbofurano e Sub-produtos da Oxidação	44
<b>4.6</b>	Testes de Verificação de Danos às Membranas por Uso Contínuo (Envelhecimento)	45
<b>4.6.1</b>	Cálculo da Rugosidade e da Porosidade das Membranas	48
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>51</b>
<b>5.1</b>	Adsorção dos Compostos Orgânicos nos Tecidos das Membranas	51
<b>5.2</b>	Rejeição dos Compostos Orgânicos nos Testes Hidrodinâmicos	53
<b>5.2.1</b>	Naftaleno	53

<b>5.2.2</b>	Carbofurano	54
<b>5.2.3.</b>	Tricloroetileno	56
<b>5.2.4</b>	Metil Paration	57
<b>5.3</b>	Teste de Pré-tratamento para Remoção de Carbofurano	61
<b>5.3.1</b>	Oxidação nos Testes Hidrostáticos	61
<b>5.3.2</b>	Testes de Filtração com Membranas após Oxidação	62
<b>5.4</b>	Verificação do Envelhecimento das Membranas por Contato com o Contaminante	66
<b>6</b>	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	79
<b>7</b>	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
<b>ANEXOS</b>		I
<b>ANEXO A1</b>	Propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos	II
<b>ANEXO A2</b>	Resultados dos testes hidrodinâmicos de filtração pelas membranas UE-50, XN-40 e TS-80	VII
<b>ANEXO A3</b>	Imagens de Microscopia de Força Atômica das membranas de nanofiltração XN-40 e TS-80	XII

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 3.1</b>	Processos de tratamento convencionais para água potável.	8
<b>Tabela 3.2</b>	Dimensões aparentes de diferentes espécies retidas nos diferentes processos de separação.	10
<b>Tabela 3.3</b>	Parâmetros cinéticos de hidrólise para carbamatos primários e secundários para pH 7 à 25 °C.	24
<b>Tabela 4.1</b>	Características das membranas de nanofiltração e ultrafiltração fornecidas pelo fabricante e pela literatura.	36
<b>Tabela 5.1</b>	Percentagem da quantidade adsorvida dos compostos orgânicos no equilíbrio em 72 horas na concentração de 1000 µg.L <sup>-1</sup> nas membranas de UE-50, XN-40 e TS-80.	51
<b>Tabela 5.2</b>	Volumes moleculares, área superficial total, diâmetro molecular e momento dipolar dos compostos orgânicos.	52
<b>Tabela 5.3</b>	Percentagem de oxidação com hipoclorito de sódio. Teste Hidrostático.	62
<b>Tabela 5.4</b>	Rejeição do carbofurano, carbofurano hidrolizado e dos subprodutos de oxidação pelas membranas UE-50, XN-40 e TS-80.	65
<b>Tabela A1.1</b>	Propriedades físico-químicas do naftaleno.	III
<b>Tabela A1.2</b>	Propriedades físico-químicas do carbofurano.	IV
<b>Tabela A1.3</b>	Propriedades físico-químicas do paration metílico.	V
<b>Tabela A1.4</b>	Propriedades físico-químicas do tricloroetileno.	VI

<b>Tabela A2.1</b>	Resultados de testes de filtração do naftaleno nas membranas de nano e ultrafiltração.	VIII
<b>Tabela A2.2</b>	Resultados de testes de filtração do carbofurano nas membranas de nano e ultrafiltração.	IX
<b>Tabela A2.3</b>	Resultados de testes de filtração do tricloroetileno nas membranas de nano e ultrafiltração.	X
<b>Tabela A2.4</b>	Resultados de testes de filtração do metil paration nas membranas de nano e ultrafiltração.	XI

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 3.1</b>	Tratamento de águas superficiais brutas. Remoção de matéria orgânica por processo de ultrafiltração.	13
<b>Figura 3.2</b>	Remoção de compostos orgânicos em função do peso molecular em várias membranas de nanofiltração.	15
<b>Figura 3.3</b>	Representação esquemática do sistema de filtração tangencial.	17
<b>Figura 3.4</b>	Representação esquemática do sistema de filtração "dead-end".	18
<b>Figura 4.1</b>	Representação esquemática do sistema dinâmico de filtração "dead-end".	39
<b>Figura 4.2</b>	Espectrograma de massas do sub-produto formados na oxidação do carbofurano.	45
<b>Figura 4.3</b>	Imagem de MFA da membrana de poliamida XN-40 vista de topo.	46
<b>Figura 4.4</b>	Imagem de MFA da membrana XN-40 em três dimensões.	47
<b>Figura 4.5</b>	Imagem de MFA da membrana de poliamida XN-40 em imagens com 500 nm de lado.	48
<b>Figura 4.6</b>	Rugosidade parcial $Z_i$ para definir $R_z$ .	49
<b>Figura 4.7</b>	Distribuição log-normal de tamanho de poros dos diâmetros em imagens de MFA da membrana XN-40.	50
<b>Figura 5.1</b>	Rejeição do naftaleno nos testes de filtração.	53
<b>Figura 5.2</b>	Rejeição do naftaleno nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.	54

<b>Figura 5.3</b>	Rejeição do carbofurano nos testes de filtração.	55
<b>Figura 5.4</b>	Rejeição do carbofurano nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.	55
<b>Figura 5.5</b>	Rejeição do TCE na filtração por membranas.	56
<b>Figura 5.6</b>	Rejeição do TCE nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.	57
<b>Figura 5.7</b>	Rejeição do Metil Paration na filtração por membranas.	57
<b>Figura 5.8</b>	Rejeição do metil paration nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.	58
<b>Figura 5.9</b>	Remoção de matéria orgânica por processo de UF e NF.	60
<b>Figura 5.10</b>	Remoção de alguns pesticidas utilizando várias membranas comerciais de poliamida.	60
<b>Figura 5.11</b>	Cromatograma do padrão carbofurano em solvente diclorometano.	62
<b>Figura 5.12</b>	Cromatograma da solução de carbofurano em água (Branco).	63
<b>Figura 5.13</b>	Comparação dos cromatogramas na oxidação do carbofurano no tempo de 4 horas. Teste Hidrostático.	63
<b>Figura 5.14</b>	Comparação entre os cromatogramas do carbofurano oxidado e a remoção dos compostos na membrana UE-50.	64
<b>Figura 5.15</b>	Rejeição dos compostos pela membrana XN-40. Espectro superior (solução inicial), espectro inferior: solução após a membrana. Teste Hidrodinâmico.	64

<b>Figura 5.16</b>	Rejeição dos compostos na membrana TS-80 após membrana (espectro inferior) em relação ao espectro da solução inicial de filtração (espectro superior). Teste Hidrodinâmico.	65
<b>Figura 5.17</b>	Imagens de AFM da membrana XN-40 natural.	67
<b>Figura 5.18</b>	Imagens de AFM da membrana TS-80 natural.	68
<b>Figura 5.19</b>	Imagens de AFM da membrana TS-80 nos testes de filtração para o carbofurano.	69
<b>Figura 5.20</b>	Imagens de AFM da membrana XN-40 nos testes de imersão de 3 meses para o metil paration.	70
<b>Figura 5.21</b>	Imagens de AFM da membrana XN-40 nos testes de imersão de 6 meses para o tricloroetileno.	71
<b>Figura 5.22</b>	Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com naftaleno nos testes estáticos	72
<b>Figura 5.23</b>	Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com carbofurano nos testes estáticos	73
<b>Figura 5.24</b>	Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com tricloroetileno nos testes estáticos	73
<b>Figura 5.25</b>	Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com metil paration nos testes estáticos	73
<b>Figura 5.26</b>	Rugosidade das membranas XN-40 nos testes em estudo por MFA.	75
<b>Figura 5.27</b>	Rugosidade das membranas TS-80 nos testes em estudo por MFA.	75

<b>Figura 5.28</b>	Diâmetro médio das membranas XN-40 medidas em imagens de MFA obtidas com área de varredura de 500 nm x500 nm.	76
<b>Figura 5.29</b>	Diâmetro médio das membranas TS-80 em imagens de MFA obtidas medidas com área de varredura de 500 nm x500 nm.	76
<b>Figura 5.30</b>	Comparação da rugosidade das membranas XN-40 na filtração para os vários compostos orgânicos.	77
<b>Figura 5.31</b>	Comparação da rugosidade das membranas TS-80 nos testes de filtração para os compostos orgânicos.	77
<b>Figura A3.1</b>	Imagens de MFA das membranas XN-40 e TS-80 de controle (natural).	XIII
<b>Figura A3.2</b>	Imagens de MFA das membranas XN-40 e TS-80 após testes de adsorção.	XIV
<b>Figura A3.3</b>	Imagens de MFA das membranas XN-40 e TS-80 nos testes de filtração.	XV
<b>Figura A3.4</b>	Imagens de MFA das membranas XN-40 e TS-80 após testes de imersão de 3 meses.	XVI
<b>Figura A3.4</b>	Imagens de MFA das membranas XN-40 e TS-80 após testes de imersão de 6 meses.	XVII



**LISTA DE SÍMBOLOS**

CG	Cromatografia Gasosa
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COH	Compostos Orgânicos Halogenados
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EMIS	Espectrometria de Massas de Íons Secundário (SIMS)
HPAs	Hidrocarbonetos Polinucleados Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)
MF	Microfiltração
MFA	Microscopia de Força Atômica (AFM)
MS	Espectrometria de Massas
MVT	Microscopia de Varredura Tunelamento (STM)
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
THM	Trihalometanos
THMFP	Potencial de Formação de Trihalometanos
UF	Ultrafiltração
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X



## 1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos superficiais e subterrâneos tem sido contaminados com uma série de compostos químicos que mesmo a baixas concentrações podem se tornar danosos à saúde humana e ambiental. A lista de poluentes mais famosa é chamada de poluentes prioritários pela USEPA, a qual tem servido de referência na procura de métodos e processos de tratamento para produzir águas e efluentes, sanitária e ambientalmente seguros (AWWA, 1996).

Dentre os muitos contaminantes orgânicos que preocupam pelos danos sanitários e ambientais, mesmo a baixas concentrações, destacam-se os defensivos agrícolas, os poliaromáticos nucleados e diversos insumos e solventes orgânicos industriais. Há um uso amplo de pesticidas organofosforados e carbamatos em áreas agrícolas. Esses inseticidas são menos persistentes e mais eficientes do que os organoclorados. Ao contrário dos clorados, os fosforados e carbamatos são instáveis, com altas taxas de decomposição no meio ambiente, não produzindo efeitos crônicos nos ecossistemas nem acumulando-se em cadeias alimentares (Mason *et al.*, 1990).

De maneira a se verificar a potencialidade de atendimento aos padrões de qualidade para o consumo humano, procurou-se testar a rejeição de compostos orgânicos tipo em baixas concentrações por membranas poliméricas de ultra e nanofiltração.

Os compostos foram escolhidos de modo a representar diferentes classes de produtos químicos bastante usados nas atividades humanas.

Os hidrocarbonetos polinucleados aromáticos (HPAs), por exemplo, o naftaleno e o criseno, são contaminantes ambientais, naturais ou antropogênicos, que resultam principalmente da combustão incompleta de vários materiais, em particular de combustíveis fósseis (Manoli e Samara, 1999). Na regulamentação da União Européia para monitoramento da qualidade de águas superficiais para potabilidade, seis HPAs estão listados e a soma das suas concentrações não deve exceder  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ , com a concentração limite de  $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$  para o  $\alpha$ -benzopireno (Bouzige *et al.*, 1998), igual ao padrão ambiental brasileiro de classe 2 para este

composto e com padrão de potabilidade nacional de  $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Escolheu-se o naftaleno como representante deste grupo.

Inseticidas carbamatos, por exemplo, o carbofurano, são derivados do ácido carbônico, sendo conhecidos como compostos extremamente tóxicos agudos às pragas e ao ser humano. Dos inseticidas organosintéticos, este é o grupo que apresenta o menor período de carência e menor concentração residual, sendo por isso, o mais recomendável ecologicamente (Benitez *et al.*, 2002). Pelo seu grande uso agrícola, o carbofurano foi eleito representante deste grupo.

Solventes industriais tais como o tricloroetileno e o percloroetileno tem amplo uso, sendo contaminantes também em sistemas de distribuição de água potável, na coleta de efluentes e na drenagem pluvial. A título de ilustração, o padrão ambiental para TCE em águas subterrâneas da USEPA é de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ . O padrão de potabilidade brasileiro para este composto é de  $70 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Está presente em muitas águas subterrâneas em países industrializados, por isto também foi escolhido para os ensaios.

Inseticidas organofosforados são derivados do éster do ácido fosfórico. Os princípios ativos fosforados agem como inibidores da colinesterase, provocando sérias conseqüências nos organismos animais. O contato, ingestão ou aspiração de doses elevadas de organo-sintéticos, fosforados provocam intoxicações agudas que ocasionam lesões nos órgãos mais afetados. Esse grupo inclui o paration, o malation, o fosfrin, entre outros. (Higgins e Burns, 1978). Há hoje uma procura de processos de tratamento de água que dê segurança de que estes compostos, problemáticos mesmo em baixa concentrações, não cheguem até os usuários dos recursos hídricos.

A portaria 1469 de 2000, do Ministério da Saúde, que estabelece padrões de potabilidade para todo o território nacional, recomenda a realização pelo método da medida da atividade anticolinesterásica para a verificação da presença de carbamatos e fosforados. O limite de detecção deste método é  $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$  equivalentes de paration. Alguns carbamatos e fosforados são contemplados pela Resolução n° 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 1986, tendo como padrões ambientais, para classes 1 e 2,  $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$  para o fosforado paration, e  $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$

para o carbamato carbaril, (CONAMA, 1992). A portaria n<sup>o</sup> 1469, de 29 de dezembro de 2000, do Ministério da Saúde, que sanciona a norma de qualidade da água para consumo humano no Brasil, especifica procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, e regulamenta padrões de potabilidade da água para consumo humano.

A nanofiltração tem sido preconizada para o tratamento de águas substituindo o tratamento clássico convencional para abrandamento de águas, para desinfecção de águas sem os sub-produtos da mesma e para remoção de compostos orgânicos traços, em substituição a sistemas adsortivos ou de troca iônica. Normalmente, a nanofiltração em membranas é precedida de microfiltração ou ultrafiltração, com a função de remover sólidos, em suspensão e dissolvidos, que dificultariam a operação. Algumas vezes, há necessidade de pré-tratar águas para a nanofiltração (Scott, 1997), para otimizá-la. A maneira mais comum tem sido a oxidação por desinfetantes clássicos.

O efeito simples ou combinado da variação de pressão, da polarização, da variação da vazão, da temperatura, da composição das águas, da presença de solventes orgânicos traços, de detergentes, de outros tenso-ativos e de oxidantes, colabora para a agressão às membranas, diminuindo a sua vida útil, uma vez que as membranas são feitas de material orgânico e as membranas cerâmicas, inorgânicas, ainda estão em fase de desenvolvimento (AWWA, 1996).

Espera-se que, num futuro próximo, a combinação de microfiltração ou ultrafiltração, para a remoção de sólidos, turbidez e bactérias, com a nanofiltração, para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos traços, possa substituir as tecnologias clássicas de tratamento e de reuso de águas hoje empregadas. Muitas vezes, o preparo da água para filtração por membranas (por exemplo, através do emprego de oxidantes fortes) pode reduzir a sua vida útil (Schneider e Tsutiya, 2001), se houver excesso do desinfetante.

Há, pois, a necessidade de se verificar qual a eficiência de remoção de compostos orgânicos traços tipos de águas de abastecimento e avaliar as alterações

das propriedades físicas e químicas das membranas pela análise da influência de certas variáveis operacionais na vida útil das mesmas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Principal**

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a eficiência de rejeição de alguns compostos orgânicos tipo, nomeadamente o naftaleno, carbofurano, tricloroetileno e metil paration de águas sintéticas, por sistema de filtração, utilizando membranas de ultrafiltração e nanofiltração, na faixa de concentração de 100 a 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , encontrada em ambientes hídricos contaminados, sob pressão de trabalho e temperatura constantes. Os compostos tipo e sub-produtos foram detectados por cromatografia gasosa e líquida e confirmados por espectrometria de massas.

### **2.2 Objetivos Secundários**

Com o intuito de verificar o efeito de pré-tratamentos da água contaminada por compostos orgânicos sobre a ultra e nanofiltração, foram realizados testes em batelada e hidrodinâmicos de oxidação do carbofurano pelo hipoclorito de sódio, um desinfetante padrão. Nos testes hidrodinâmicos, verificou-se também a rejeição das membranas aos sub-produtos da oxidação do carbofurano. Investigou-se as melhores relações carbofurano/oxidante e, também, através de estudos de fragmentação, por espectrometria de massas, determinaram-se os sub-produtos da reação de oxidação.

Finalmente, verificou-se o "envelhecimento" e a alteração das características morfológicas dos tecidos das membranas provocadas pela filtração dos compostos tipo, pelo oxidante forte e pelos subprodutos da oxidação, através de microscopia de força atômica (MFA), avaliando-se as variações da porosidade e da rugosidade das membranas, de modo a aquilatar a influência do uso prolongado das membranas sob influência dos compostos orgânicos.

### **3. LEVANTAMENTO DO ESTADO DA ARTE**

Inicialmente foi realizada uma avaliação do estado da arte do uso de ultrafiltração e da nanofiltração para a remoção de compostos orgânicos em água e contrastada esta nova técnica de filtração com outros métodos convencionais de tratamento de água. Após, foram levantados e descritos os testes e métodos de ensaio, hidrostáticos de adsorção e de oxidação, e dinâmicos, de filtração. Em seguida, descreve-se os métodos de detecção dos orgânicos tipo a fim de avaliar a eficiência de rejeição dos compostos pelas membranas. Posteriormente, foi realizada uma revisão sobre o ataque de oxidantes fortes sobre tecidos de membranas. Foi também levantado o conhecimento atual sobre a oxidação de um composto tipo, o carbofurano, dos sub-produtos gerados, e sua remoção e influência sobre os tecidos membranosos. Finalmente, foram levantados métodos de verificação dos danos que os compostos ou as variáveis operacionais tais como pressão, vazão, temperatura, etc. associados a oxidantes ou compostos orgânicos puderam provocar nas características morfológicas das membranas e na eficiência de rejeição de contaminantes.

#### **3.1 Técnicas de Tratamento de Águas Versus Remoção de Compostos e Subprodutos Orgânicos por Membranas**

A filtração por membranas tem recebido notável atenção nos últimos tempos pela sua versatilidade, eficiência e pela possibilidade de, num futuro próximo, competir economicamente com processos clássicos de tratamento de água. As características de automação, os curtos tempos de detenção e a ausência de produtos químicos, torna a filtração por membranas uma tecnologia que certamente fará parte da indústria da água em poucos anos. Já existem diversas estações das mais variadas capacidades que realizam a microfiltração, a ultrafiltração e a osmose inversa, principalmente na área industrial, seja para abrandamento das águas seja para abastecimento de água potável para diversos usos industriais e humanos (Yamamoto e Urase, 2000). Uma planta de nanofiltração, com capacidade de  $140.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  de produção de água potável instalada em Méry-sur-Oise, um subúrbio de Paris, é, atualmente, a maior planta de tratamento de águas superficiais por nanofiltração no mundo, em operação desde 1999 (Schneider e Tsutiya, 2001).



### **3.1.1 Remoção de Compostos Orgânicos por Métodos Clássicos de Tratamento de Água**

Processos de clarificação convencional (normalmente coagulação - floculação - filtração - desinfecção) são de confiança e eficiência limitadas com relação a orgânicos traços, dependendo da qualidade da fonte de água e das condições de operação para a estação, isto é, concentrações dos reagentes, pH, temperatura, tempo de contato e de parâmetros hidráulicos. Nas estações de tratamento de água para abastecimento podem-se empregar várias unidades de operações em diferentes combinações, dependendo da qualidade da água a ser tratada. A tabela 3.1, mostra algumas destas combinações.

No caso de águas não poluídas, a desinfecção garante a qualidade microbiológica; por outro lado, águas com alta concentração de colóides necessitam ser coaguladas e sedimentadas para manter os padrões de potabilidade e os tempos de corrida dos filtros (AWWA, 1996). O processo de floculação pode também remover certos poluentes orgânicos dissolvidos por adsorção, mas em concentrações mais altas, estes poluentes podem requerer ainda o processo de oxidação e adsorção (Anselme *et al.*, 1994).

A adsorção de substâncias orgânicas por carvão ativado (pulverizado ou granulado), é influenciada por uma das características mais importante do adsorvente que é a capacidade adsortiva de material orgânico que pode ser retido na sua superfície. O uso de adsorventes carbonáceos é forte concorrente técnico e econômico ao processo de filtração por membranas de ultra e nanofiltração (AWWA, 1996).



Processos com membranas resultam em um método de separação em níveis moleculares e de partículas finas em baixas concentrações. A família dos processos sob pressão de fase-líquida, Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Osmose Inversa (OI) e Nanofiltração (NF) pode ser usada para separar espécies micrométricas e sub-micrométricas em fluxos de processos industriais e de efluentes. A tabela 3.2, apresenta as dimensões aparentes de diferentes espécies retidas nas membranas em diferentes processos de separação (Fane, 1994 e Madaeni, 1999).

A Osmose Inversa (OI) usa membranas que são permeáveis à água mas não aos sais e as espécies de maior peso molecular. O termo Osmose Inversa, também conhecido como hiperfiltração, refere-se ao fato que a pressão aplicada deve exceder a pressão osmótica da alimentação, antes que a água seja forçada através da membrana. O fluxo osmótico da água é, assim, contrário à pressão aplicada. Membranas de OI tem uma camada externa não porosa “densa” que permite o transporte da água. O transporte de sais são impedidos pois os íons não podem encontrar água “livre” para solvatação dentro da membrana. Outros solventes e compostos orgânicos, particularmente álcoois, podem passar através das membranas de OI (Scott, 1997).

As membranas de microfiltração tem sido aplicadas na remoção de cistos e oocistos de *Criptosporidium* e *Giardia* e de turbidez. Algumas águas brutas com baixa turbidez podem dispensar o pré-tratamento de clarificação, mas por outro lado, podem apresentar problemas de dureza, salinidade ou cor que são freqüentemente acompanhados por alta concentração de matéria orgânica que pode contribuir para a formação de sub-produtos durante o passo final de cloração. As membranas de nanofiltração tem sido pesquisadas em estações piloto como método alternativo de remoção de matéria orgânica natural. Estudos realizados por Digiano *et al.*, (1994) com essas membranas mostraram que a concentração e a composição da matéria orgânica natural bem como a velocidade de fluxo cruzado são fatores importantes que afetam a sua taxa de entupimento.

**Tabela 3.2** Dimensões aparentes de diferentes espécies retidas nos diferentes processos de separação

Espécies	Massa Molecular (Da)	Tamanho (nm)	Espécies retidas (faixa útil)			
			OI	UF	MF	NF
Leveduras e fungos		$10^3 - 10^4$			■	
Células bacterianas		$300 - 10^4$			■	
Colóides		$100 - 10^3$		■	■	
Vírus		$30 - 300$			■	
Proteínas	$10^4 - 10^6$	$2 - 10$		■		
Polissacarídeos	$10^4 - 10^6$	$2 - 10$		■		
Enzimas	$10^4 - 10^6$	$2 - 5$				
Açúcares	$200 - 400$	$0,8 - 1,0$	■			
Compostos Orgânicos Específicos	$100 - 500$	$0,4 - 0,8$				■
Íons inorgânicos	$10 - 100$	$0,2 - 0,4$	■			

Fonte: Fane (1994) e NF\* adaptado de Madaeni (1999).

A filtração por membranas é uma técnica promissora para remover pesticidas e outros micropoluentes orgânicos da água. A retenção dos compostos depende de sua natureza, sendo fortemente influenciada pelo material aplicado na membrana, da composição da água bruta e das condições do processo (Scott, 1997).

Uma revisão sobre a remoção de compostos orgânicos por métodos clássicos de tratamento de água, bem como usos de processo de filtração por membranas comparados com processos convencionais, foram apresentados por Ribeiro e De Luca (1998).

Agbekodo *et al.*, (1996) em experimentos em escala semi-industrial com nanofiltração, com módulos de membranas em espiral de polisulfona poliamida, demonstraram a influência da matéria orgânica natural (MON) sobre a retenção de duas s-triazinas: a atrazina e a simazina. Berg *et al.*, (1997) mostraram que não houve nenhum aumento da rejeição destas mesmas s-triazinas com o aumento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), contradizendo os resultados de Agbekodo *et al.*, (1996) mostrando que uma possível explicação poderia ser a interação dos compostos da MON. Van der Bruggen *et al.*, (1998) também estudou a remoção destas triazinas na faixa de 1 até 5 mg.L<sup>-1</sup>, em águas superficiais com dureza, com quatro diferentes membranas de nanofiltração, obtendo remoção de 95% em um único estágio e de 99% em dois estágios de filtração. Wittmann *et al.*, 1998 também tratou água de poços artesianos com dureza e baixo nível de pesticidas ( $\leq 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), por nanofiltração, obtendo água potável dentro dos padrões americanos.

A separação de solutos orgânicos da solução aquosa é de interesse do ponto de vista tanto do mecanismo do processo bem como sua aplicação para tratamento e controle de poluição da água. A separação de álcoois, fenóis, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos em solução aquosa usando membrana de OI de acetato de celulose foi estudada por Matsuura (1994). Alguns critérios físicos e químicos para separação por OI para orgânicos foram fornecidos. Entretanto, a rejeição pelas membranas de acetato de celulose para os compostos orgânicos é relativamente baixa, especialmente para aqueles de baixo peso molecular. (Huang *et al.*, 1998).

Jönsson *et al.*, (1997) estudaram a influência da concentração de ácido carboxílico e do ácido etanóico sobre o fluxo das membranas de polietersulfona, com uma redução moderada de fluxo para baixas concentrações, tornando-se severa acima de certas concentrações críticas (maior do que 500 mg.L<sup>-1</sup>).

Siddqui *et al.*, (2000) estudaram vários tipos de membranas para controle de matéria orgânica natural em águas superficiais mostrando que a NF é efetiva para redução da mesma e de precursores de sub-produtos de desinfecção. Em águas com grande quantidade de partículas, pode ocorrer sérios problemas operacionais como rápido entupimento, redução de recuperação e um aumento na pressão de filtração.

Mostraram também que a incorporação da MF pode aumentar o tempo de vida da membrana de NF e ajudar na remoção de *Giardia* e *Cryptosporidium*.

Bonné *et al.*, (2000) estudaram a remoção de pesticidas e herbicidas com duas diferentes membranas de osmose inversa comerciais e obtiveram retenção igual para o bentazon, DNOC e pirimicarb para ambas as membranas. A remoção de metanitron e metribuzin foi substancialmente maior para a membrana 4821 ULP.

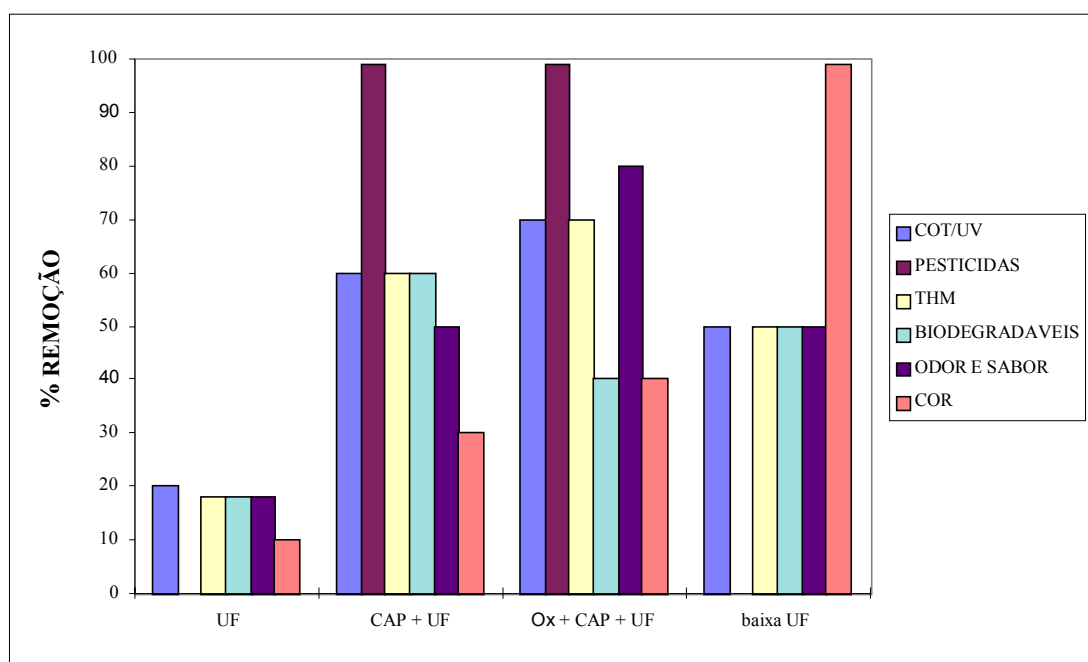
Como processo alternativo ao tratamento convencional de água, a filtração por membranas pressurizadas tem as seguintes peculiaridades (AWWA, 1996):

- i) MF produz a clarificação;
- ii) UF fornece uma barreira absoluta para sólidos suspensos e todos os microrganismos, incluindo bactérias, vírus e riquetsias - clarificação e desinfecção;
- iii) NF remove todos os colóides e vários compostos orgânicos de baixo peso molecular e sais bivalentes. Pode também ser usada para remoção de cor, abrandamento e micropoluentes;
- iv) OI remove íons monovalentes e muitos compostos orgânicos de baixo peso molecular. Usada para desalinização e para remoção de micropoluentes.

#### **3.1.1.1.a. Remoção de Compostos Orgânicos por Ultrafiltração**

Com seu ponto de corte de 0,01  $\mu\text{m}$ , as membranas de UF constituem-se numa barreira absoluta, detendo todos os sólidos suspensos, incluindo turbidez e microrganismos (protozoários, bactérias e vírus). Membranas de UF são as mais indicadas para a remoção de vírus, pois a totalidade destas partículas biológicas é retida por exclusão física (Schneider e Tsutiya, 2001). Ao contrário dos processos convencionais, a remoção é total sem ter que adicionar reagentes e independentemente das variações na qualidade da fonte de abastecimento. A eficiência total da UF para desinfecção tem sido amplamente pesquisada e demonstrada (Jacangelo *et al.*, 1995).

A ultrafiltração por membranas de fibras ocas com baixo peso molecular de corte pode ser aplicada diretamente no tratamento de água bruta sem requerer nenhum pré-tratamento específico ou combinações. Este tipo de membrana interessa especialmente para tratamentos de águas coloridas como as lagoas costeiras gaúchas e algumas regiões no pantanal sul-matogrossense. A figura 3.1 apresenta a qualidade da água tratada obtida com tratamentos de UF mais convencionais (Peso Molecular de corte = 100.000 Daltons) (Anselme *et al.*, 1994).



**Figura 3.1** Tratamento de águas superficiais brutas. Remoção de matéria orgânica por processo de ultrafiltração. (Fonte: Anselme *et al.*, 1994)

Legenda: UF – Ultra filtração, CAP – Carvão ativado pulverizado, Ox – Oxidação.

Lin *et al.*, (2000) estudaram os efeitos de substâncias húmicas sobre a eficiência da UF. A substância húmica comercial estudada foi fracionada através de uma resina hidrofóbica em frações hidrofóbica e hidrofílicas e, utilizando cromatografia em permeação em gel, foram fracionadas em diferentes frações de pesos moleculares. Na fração hidrofóbica obteve-se recuperação de 85% do carbono orgânico com alto potencial de formação de THMs, ou seja  $190 \mu\text{g.L}^{-1}$  de C. A fração hidrofílica apresentou a maior perda de carga apesar de pouca rejeição de soluto e nesta, o sistema de UF foi incapaz de remover quantia significativa de precursores de THMs. O uso de carvão ativado pulverizado (CAP) como pré-

tratamento ou sistema integrado CAP-UF mostrou um aumento de resíduos sobre a membrana.

#### **3.1.1.1.b. Remoção de Compostos Orgânicos por Nanofiltração**

Van der Bruggen *et al.*, (1999) estudaram a influência do tamanho molecular, polaridade e carga na retenção de compostos orgânicos por nanofiltração. Com um sistema de filtração tangencial em um único estágio, com uma área superficial de membrana de 0,0044 m<sup>2</sup> e trabalhando com pressão variando de 0 a 60 bar, obtiveram boas correlações entre retenção e vários outros parâmetros como peso molecular, diâmetro de Stokes, diâmetro molecular equivalente e diâmetro molecular calculado.

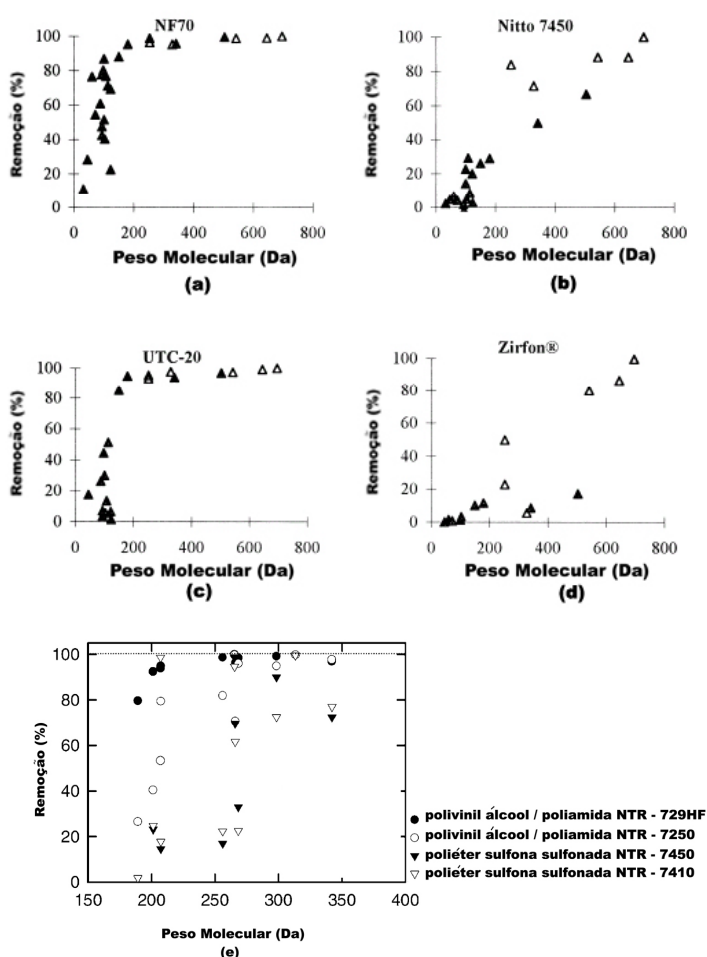
Kiso *et al.*, (2000) mostraram que membranas de NF podem ser utilizadas para remoção de pesticidas, considerando que o peso molecular de quase todos os pesticidas estão na faixa de 200-400 Da. Foram examinados os efeitos do peso molecular, largura da molécula e hidrofobicidade (coeficiente de partição n-octanol/água: log P) sobre a rejeição dos pesticidas mostrando que a mesma foi influenciada principalmente pela hidrofobicidade e que todos os pesticidas foram adsorvidos sobre as membranas. Kiso *et al.*, (2001) estudaram esses mesmos efeitos em pesticidas aromáticos com quatro membranas de nanofiltração, onde todos os pesticidas foram também adsorvidos nas mesmas e os experimentos indicaram que propriedades de adsorção foram controladas tanto pela hidrofobicidade como pela forma molecular do soluto.

Fontes de água tem sido freqüentemente contaminadas por compostos orgânicos voláteis, particularmente por compostos orgânicos halogenados tais como clorofórmio, tricloroetileno e tetracloroetileno, originados da poluição industrial, representando perigo à saúde humana pois o clorofórmio é carcinogênico (Sikdar *et al.*, 1998). Ducom e Cabassud (1999) estudaram o desempenho da nanofiltração na remoção de compostos orgânicos voláteis utilizando membranas orgânicas de nanofiltração comerciais e obtiveram altas taxas de rejeição, observando que a remoção do clorofórmio diminuiu com o aumento da pressão na transmembrana.



Boussahel *et al.*, (2000) estudaram a eficiência de duas membranas de nanofiltração (Desal DK e a NF200) para remoção de alguns herbicidas (triazinas e herbicida uréia). A presença de substâncias como ácidos húmicos, íons sulfatos e cloretos influenciaram na remoção destes pesticidas.

A figura 3.2 mostra a retenção de moléculas orgânicas de baixo peso molecular em quatro membranas de nanofiltração estudadas por Bruggen *et al.*,(1999) e a remoção de onze pesticidas por quatro membranas de nanofiltração estudadas por Kiso *et al.*, (2001). Observou-se que o perfil de rejeição dessas substâncias varia muito entre diferentes tipos de membrana.



**Figura 3.2** Remoção de compostos orgânicos em função do peso molecular em várias membranas de nanofiltração. Fontes: a, b, c e d van der Bruggen *et al.*, 1999; e) Kiso *et al.*, 2001

A figura 3.2 mostra que tecidos poliméricos da NF produzem distintas percentagens de rejeição para condições constantes de testes.

### 3.2 Processos de Filtração por Membranas

Além da pressão, temperatura, vazão e taxa de aplicação, a maior ou menor eficiência do processo de filtração por membranas está associada ao método de uso da combinação de ultra e nanofiltração e à tecnologia de construção da membrana (Scott, 1997).

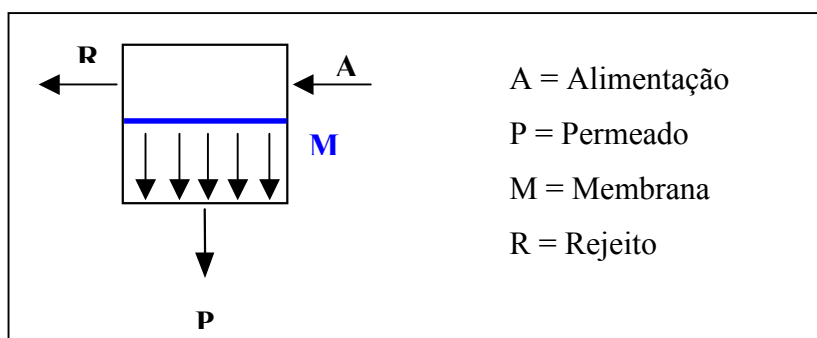
Existem quatro processos usuais de emprego: membranas planas (em placas), membranas em espiral, membranas tubulares e o modelo de membranas de fibra oca. O processo plano, em placas, tem diversas variantes empregadas na indústria. O mais comum, consiste em placas delgadas, recobertas em ambas as faces pelas membranas, seladas nas bordas para impedir vazamentos. Nestas placas existem pequenas ranhuras em que flui o permeado depois de passar através da membrana. O permeado chega a um tubo central na pilha de discos, por onde é coletado (AWWA, 1996).

O processo em espiral é constituído por uma envoltória de membrana em torno de uma matriz de fibra de vidro, mantida junta por uma resina plástica. Esta matriz é ligada a um tubo perfurado que está numa extremidade da envoltória de membrana. Toda a estrutura da envoltória da membrana é enrolada em torno do tubo, como um rocambole e o conjunto é inserido num vaso de pressão cilíndrico. A solução escoia sobre a membrana enquanto o solvente purificado que passa pela membrana flui para um sistema coletor, por intermédio do tubo interno. Os cilindros são dispostos em série, de modo que a solução de alimentação pode fluir através de um grande número de membranas (Perry e Green, 1999).

Os dispositivos tubulares consistem em feixes paralelos de tubos de paredes rígidas, porosos ou perfurados, com diâmetros de 1,27 a 2,54 cm. As paredes internas são revestidas pela membrana. A alimentação pressurizada escoia no interior dos tubos e o ultrafiltrado goteja pela superfície externa e é reunido por dutos ou vasos apropriados. (Perry e Green, 1999).

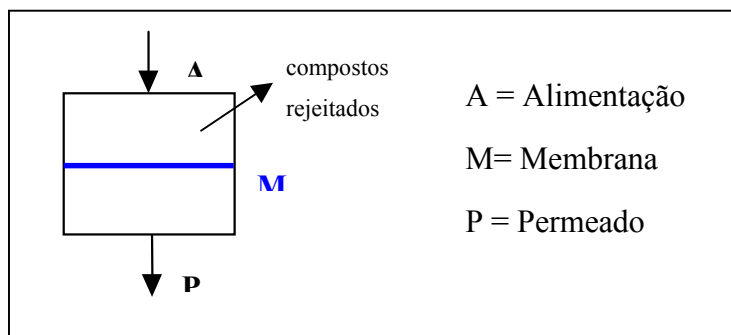
O processo de fibras ocas é constituído por fibras com um diâmetro externo de 25 a 250 microm e uma espessura da parede de 5 a 50 microm. A água afluente, sob alta pressão, corre sobre a superfície externa das fibras. A água permeada escoar para fora, através da base das fibras e é coletada como produto (Perry e Green, 1999).

Na filtração tangencial, o fluido de alimentação do módulo de filtração move-se paralelamente sobre a superfície da membrana; parte deste fluido é permeado sobre superfície da membrana e se move em direção normal ao fluxo de entrada. Nesta filtração temos uma entrada e duas saídas: a do permeado e a do não filtrado. A do permeado sempre com a concentração menor do que da alimentação e uma saída do não filtrado, com uma concentração maior do que a alimentação que pode ser ou não recirculada para um determinado ponto do processo. A figura 3.3 mostra a representação esquemática do fluxo tangencial (Koros *et al.*, 1996).



**Figura 3.3** Representação esquemática do sistema de filtração tangencial (Fonte: Koros *et al.*, 1996)

Na filtração "dead-end", o fluxo de alimentação passa totalmente através da membrana; possui somente uma saída para o fluxo de entrada, como representado na figura 3.4.



**Figura 3.4** Representação esquemática do sistema de filtração "dead-end" (Fonte: Koros *et al.*, 1996)

O sistema mais simples de filtração é a operação tipo "dead-end", onde toda a alimentação é forçada através da membrana. Neste sistema a concentração dos componentes rejeitados na alimentação ou na região anterior à membrana aumenta com o tempo e, conseqüentemente, com perda da qualidade do permeado e com entupimento mais rápido da membrana do que no sistema tangencial (Scott, 1997).

A filtração "dead-end" pode ser mais econômica quando comparada à filtração tangencial, pois necessita de menor energia de bombeamento (Huang *et al.*, 2000). A filtração "dead-end" tem sido bastante empregada em laboratórios de pesquisa e em sistemas industriais de pequeno porte, em batelada. Pode ser bastante eficiente para sistemas individuais ou coletivos de pequeno porte.

### 3.3 Materiais de Constituição das Membranas

Existem inúmeros materiais para sintetizar o suporte e as membranas de ultra e nanofiltração.

As membranas poliméricas de celulose e seus derivados são polímeros hidrofílicos de baixo custo, tem baixa tendência para adsorção e são usadas não somente em processos de filtração sob pressão, mas também em hemodiálise e permeação gasosa. No tratamento de água, membranas de éster de celulose (principalmente triacetatos) tem a vantagem de serem relativamente resistentes ao cloro e, apesar da sensibilidade para hidrólise ácida ou alcalina, da temperatura, e da degradação biológica, elas são muito usadas em processos de desalinização, abrandamento, desinfecção e clarificação (Scott, 1997).

Outra importante classe das membranas poliméricas hidrofílicas são as poliamidas. A poliamida aromática foi o segundo tipo de polímero, após diacetato de celulose, a ser usado em desalinização, tendo melhores propriedades térmicas, químicas, de estabilidade hidrolítica e seletividade de permeação do que as de éster de celulose. O grupo amino (-CO-NH-), tem uma maior sensibilidade para a degradação oxidativa e não pode tolerar exposição à traços de cloro, por muito tempo (AWWA, 1996 e Singh, 1994).

A poliacrilonitrila é também usada em membranas de UF. Menos hidrofílica do que os dois polímeros anteriores, não tem propriedades de permeação seletiva, não sendo usada em Osmose Inversa.

Membranas à base de polisulfonas e polietersulfonas não são hidrofílicas, tem uma tendência a adsorção relativamente alta, muito boa estabilidade química, mecânica e térmica. São muito usadas como suporte para membranas compostas, com aplicação na hemodiálise. (AWWA, 1996).

Por causa de suas excelentes estabilidades químicas e térmicas os seguintes polímeros hidrofóbicos são freqüentemente usados em membranas microporosas: politetrafluoretileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), polietileno (PE), policarbonato (PC) ou polipropileno isostático (PP). Em tratamento de água, PP é muito usado como membranas de MF, apesar de sua sensibilidade ao cloro.

Polímeros de poliamidas aromáticas e poliamida-uréia também são usados em membranas de osmose inversa e de nanofiltração. Membranas de NF são geralmente de filmes poliméricos com peso molecular de corte entre 300 e 1000 Daltons (Hong e Elimeleck, 1997).

As membranas inorgânicas geralmente possuem estabilidade térmica, mecânica, e química superior aos materiais poliméricos. Membranas cerâmicas representam a principal classe de membranas inorgânicas, ainda em fase de desenvolvimento (AWWA, 1996).

### 3.4 Métodos de Quantificação dos Analitos Traços Orgânicos em Água

Existem muitos métodos de detecção de compostos orgânicos traços em solução aquosa.

Foram quantificados, nesta pesquisa, quatro compostos orgânicos em água: naftaleno, carbofurano, tricloroetileno e metil paration. O anexo A1 mostra algumas propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos em estudo. A exposição de humanos ao naftaleno está associado com a formação de catarata e ocorrência de anemia hemolítica. O naftaleno não parece ser mutagênico e não há evidência de ser carcinogênico. O carbofurano é um pesticida da classe dos carbamatos, com padrão de potabilidade americano de  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ , e que pode causar danos ao sistema nervoso e ao sistema reprodutivo. O tricloroetileno é muito usado como solvente e é classificado como um provável carcinogênico humano. O paration metílico é um inseticida altamente tóxico por inalação e ingestão e moderadamente tóxico por adsorção dérmica.

A análise de traços orgânicos freqüentemente requer um estágio inicial de pré concentração do componente. A seleção do procedimento, amostragem e da subsequente introdução do analito dentro do cromatógrafo depende de vários fatores como características físico-químicas, meio de remoção e volatilidade dos analitos. Tem sido empregada a cromatografia líquida de alta eficiência, um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases que estão em contato dentro de uma coluna cromatográfica.

#### 3.4.1 Análise de Naftaleno por HPLC e Detector de UV

Hidrocarbonetos polinucleados aromáticos (HPAs) são compostos com anéis benzênicos fundidos. Quando um par de átomos de carbono está compartilhado, os dois anéis aromáticos são considerados fundidos. A estrutura resultante é uma molécula onde todos os átomos de carbono e hidrogênio estão num mesmo plano. Os HPAs citados de significância ambiental, estão na faixa entre o naftaleno ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) e o coroneno ( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ ), segundo Manoli e Samara (1999), sendo que nesta faixa há um grande número de HPAs.

A USEPA - Agência de Proteção Ambiental norte-americana selecionou dezesseis poluentes prioritários na classe dos HPAs como sendo compostos potencialmente carcinogênicos. Há vários métodos sugeridos pela USEPA para determinação de HPAs no ambiente. O método 8310-USEPA foi aprovado para análise de HPAs em água potável por extração líquido-líquido, com solvente diclorometano, utilizando HPLC e detector de UV. Fladung, 1995, otimizou a automatização da extração em fase sólida para quantificar HPAs em água por HPLC e detector de UV obtendo uma recuperação média para uma mistura dos dezesseis HPAs prioritários, de 83%. Nirmaier *et al.*, (1996) mostraram que a eficiência da determinação por detector amperométrico foi superior à detecção por UV para os HPAs prioritários, após extração em fase sólida.

### **3.4.2 Análise do Carbofurano**

N-metilcarbamatos são extraídos de amostras aquosas com cloreto de metila e de solos, resíduo sólido oleoso e óleos, com acetonitrila. O solvente do extrato é trocado para metanol/etilenoglicol e, então, o extrato é purificado sobre um cartucho C<sub>18</sub>, filtrado e eluído sobre uma coluna analítica C-18. Após separação, os analitos marcados são detectados por UV segundo método 350-EPA.

### **3.4.3 Análise do TCE**

O tricloroetileno, TCE, por ser um composto orgânico volátil e clorado, pode ser analisado por cromatografia gasosa, purga-e-aprisionamento ("purge and trap") com detector de captura de elétrons ou com método de injeção "*head-space*" com detector de ionização em chamas, método este utilizado neste estudo. O método utilizado foi o 8010 da USEPA-1996. A técnica analítica é simples, não exige preparo da amostra, com pouco tempo de retenção do composto dentro da coluna cromatográfica.

### **3.4.4 Análise do Metil Paration**

O metil paration pode ser quantificado tanto por cromatografia líquida como gasosa. Na cromatografia gasosa pode ser detectado com detector fotométrico de chama, detector termoiônico, ou ainda, com detector de fósforo e nitrogênio. Neste

estudo foi detectado e quantificado por cromatografia líquida, utilizando detector de UV, método com menor sensibilidade, mas validado também pela USEPA.

### 3.5 Oxidação de Compostos Orgânicos em Meio Líquido

Muitos compostos orgânicos necessitam de um pré-tratamento para remoção por processos de membranas.

Vários estudos de remoção de carbamatos em água potável vem sendo realizados a fim de se obter melhores eficiências de tratamento. Trabalhos realizados por Lemley e Zhong (1984) e Lemley, *et al.*, (1984) *apud* Mason *et al.*, (1990) mostraram que a hidrólise ácida e a quebra nucleofílica dos carbamatos ocorrem dentro da coluna de troca iônica com íons  $H^+$  ou  $OH^-$ . Outros processos estudados para esta remoção são a hidrólise sobre carvão ativado ou processo combinado de filtração de areia com carvão ativado.

Estudos realizados por Mason *et al.*, (1990) mostraram diferentes reatividades dos desinfetantes estudados sobre alguns compostos da classe carbamato (aldicarb, metomil, carbaril e propoxur). Neste trabalho, para determinar o efeito do pH sobre a reação de cloração de aldicarb e sobre os sub-produtos da reação, seis amostras de 40 mL de água destilada não tamponada, cada uma contendo 0,02 M  $Cl_2$  foram preparadas. Cada amostra teve um ajuste do pH inicial. A reação iniciou quando  $3,25 \cdot 10^{-3}$  M de aldicarb (concentração final) foi adicionado. Neste trabalho os autores mostraram que a cloração é eficiente na remoção de carbamatos. Em condições de pH neutro para básico, a reação com aldicarb resulta na formação de sub-produtos mais persistentes como o aldicarb sulfona, mostrando que em baixos pHs, a reação parece ser mais efetiva, não gerando sub-produtos indesejáveis.

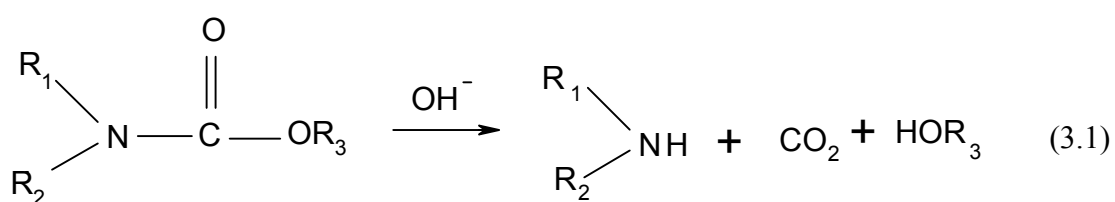
Panadés *et al.*, 2000, estudaram a cinética de fotodecomposição de carbendazim (metil-2-benzionidazol carbamato) em cinco diferentes pHs e duas concentrações de oxigênio dissolvido. Seguindo uma cinética de primeira ordem, a taxa de degradação do carbendazim, dada a partir do rendimento quântico, aumenta com o pH e com a concentração de oxigênio dissolvido. Obtiveram rendimento quântico menor do que 0,007 mol/einstein na faixa de comprimento de onda de 250-310 nm, para absorção máxima para o carbendazim.



Benitez *et al.*, 2002, estudaram a degradação do carbofurano usando concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>. Foram empregados reagente de Fenton e experimentos com foto-Fenton, utilizando somente a quantidade requerida de luz UV, método este proposto por Bader *et al.*, (1988) *apud* Benitez *et al.*, (2002). Os autores consideraram a decomposição do carbofurano como uma cinética de pseudo primeira ordem, obtendo uma constante de velocidade maior que 2,00. 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para o sistema foto-Fenton, sendo o sistema com a maior de taxa de remoção do carbofurano. A meia vida para este reator foi de 1,78 horas.

### 3.5.1 Reação de Hidrólise de Carbamatos e Fosforados com Água

Da literatura, verifica-se que os carbamatos são de grande importância ambiental e são suscetíveis à hidrólise ácida, básica e neutra, embora em muitos casos, a hidrólise básica seja dominante em condições ambientais. Reações de hidrólise, são reações de substituição nucleofílicas, onde a água age como um nucleófilo e ataca uma ligação orgânica. Outros nucleófilos são OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Não há mudança no estado de oxidação do composto orgânico durante esta transformação. Em sistemas aquáticos, as reações mais comuns são aquelas em que água está presente, e estas reações podem ser abióticas e bióticas. O carbamato é hidrolisado a álcool, CO<sub>2</sub> e aminas como mostrado na reação 3.1 (Larson e Weber, 1994).



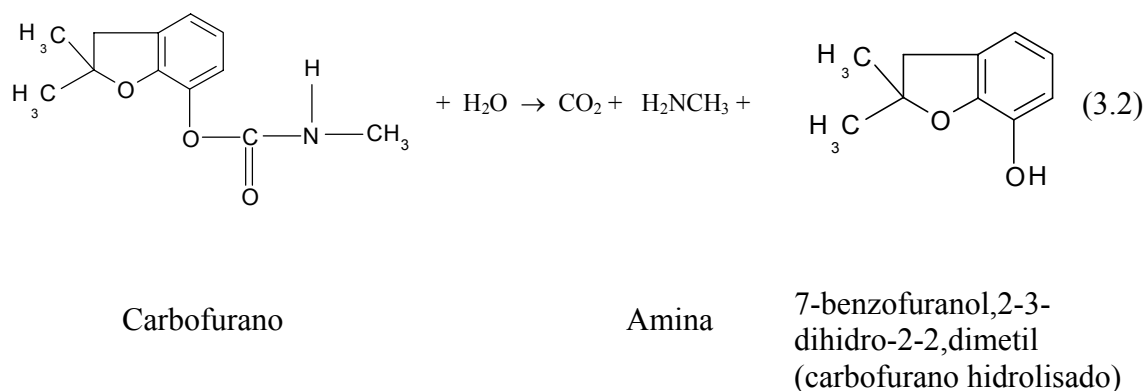
A tabela 3.3 fornece parâmetros de hidrólise de carbamatos representados na reação 3.1, como tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) e a constante específica de velocidade ( $k_h$ ) segundo uma cinética de primeira ordem, a pH 7 à 25<sup>0</sup>C, mostrando que sua persistência no ambiente pode ser de segundos até centenas de milhares de anos. Uma grande diferença nas reatividades é observada pelo tempo de meia vida da hidrólise do carbamato primário ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{alquil}$ ) com a hidrólise dos carbamatos secundários ( $R_1 = \text{alquil}$ ,  $R_2 = \text{alquil}$ ), mostrando que a hidrólise dos

carbamatos primários é de 6 até 7 ordens de magnitude mais rápida que a dos carbamatos secundários.

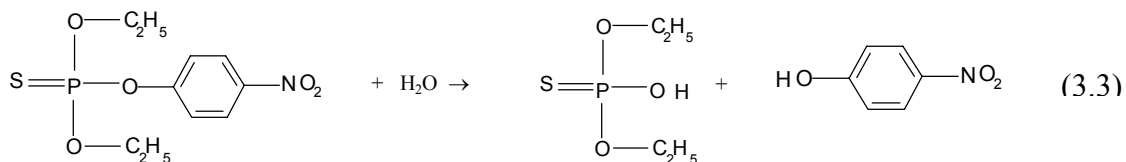
**Tabela 3.3** Parâmetros cinéticos de hidrólise para carbamatos primários e secundários para pH 7, a 25 °C. (Fonte: Mabey e Mill (1978)).

R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	k <sub>h</sub> (s <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5,4 . 10 <sup>-6</sup>	1,5 dias
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4,2 . 10 <sup>-12</sup>	5.200 anos
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	2,7 . 10 <sup>-2</sup>	26 segundos
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8,0 . 10 <sup>-11</sup>	2.700 anos
1-C <sub>10</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	9,4 . 10 <sup>-7</sup>	8,5 dias
1-C <sub>10</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,8 . 10 <sup>-11</sup>	1.200 anos
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	H	9,2 . 10 <sup>-14</sup>	240.000 anos

O carbofurano pode ser hidrolizado formando metil amina e outros compostos contendo as funções fenol e furano, como mostrado na reação 3.2. (Sawyer *et al.*, 1996).



O paration etílico, um éster fosfórico, também sofre hidrólise como mostrado na reação 3.3 (Sawyer *et al.*, 1996).



### 3.5.2. Oxidação dos Compostos Orgânicos

A oxidação ocorre quando um composto orgânico perde (doa) um ou mais elétrons para um agente oxidante (receptor de elétrons). Reações de oxidação abióticas são muito lentas ou inexistentes nas condições ambientais. Os oxidantes mais comuns são oxigênio molecular, Fe (III), e Mn(III/IV). Estes são contrastados com as oxidações rápidas que ocorrem com oxidantes produzidos fotoquimicamente como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , e radicais livres como radicais hidroxilas ( $\text{OH}\bullet$ ), radicais peróxidos ( $\text{ROO}\bullet$ ), e outras espécies reativas como singlete de oxigênio  $^1\text{O}_2$ .

Uma vantagem da oxidação avançada sobre o processo de adsorção por carvão ativado e por volatilização ao ar é que, se efetivo, o contaminante é degradado para outros compostos, removendo-o do ambiente aquoso, não somente eliminando-o da fase aquosa. A desvantagem de algum método oxidativo, químico ou biológico, é a possibilidade de formação de sub-produtos com toxicidade maior do que dos produtos originais.

Agentes oxidantes fortes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , permanganato de potássio, ferrato(VI) e várias espécies cloradas (como,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ) tem sido empregados para oxidar compostos orgânicos durante a desinfecção de água potável, efluentes e de águas residuárias.

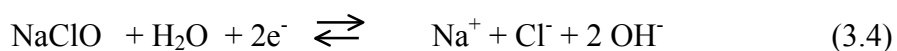
As espécies orgânicas responsáveis pela a redução do átomo de cloro do íon hipoclorito não são totalmente definidas, mas presumidamente incluem a redução de íons metálicos, aldeídos, cetonas, álcoois (especialmente álcoois secundários), amino ácidos, e compostos de enxofre. Nwaukwa e Keehn (1982) *apud* Larson e Werber (1994).

Alguns mecanismos de oxidação de alguns compostos orgânicos específicos (acetona, cetonas fenílicas, carboidratos, tiols, fenóis, fenóis substituídos e etc.) com hipoclorito de sódio foram apresentados em Larson e Werber (1994).

### 3.6 Hipocloração de Águas

A desinfecção de águas e águas residuárias pode ser realizada através da hipocloração. Além disso, a oxidação dos compostos orgânicos produzindo redução da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) ou da DQO (Demanda Química de Oxigênio), a oxidação das substâncias que produzem sabor e odor bem como o tratamento de cianetos e outros resíduos industriais pode também ser executada por hipocloração.

Soluções de hipoclorito, 5-16% em peso de cloro disponível, são produzidos pela geração combinada de cloro gerado no ânodo e com produção de NaOH no cátodo durante a eletrólise de NaCl. As soluções são relativamente instáveis e podem, portanto, conter inibidores. Em água, o NaClO exibe uma reação alcalina e, sob redução, forma cloretos e íons hidróxidos (Larson e Weber, 1994):



Comercialmente, o hipoclorito não é competitivo com o cloro líquido em operações de desinfecção em grande escala mas pode ser produzido no local de aplicação, dependendo das condições de pH e modo de operação.

Sais de hipoclorito dissociam-se completamente em solução aquosa diluída para produzir o íon hipoclorito



O íon hipoclorito pode reagir imediatamente com um próton para formar o ácido hipocloroso. O ácido pode ser adicionado com hipocloritos para aumentar a percentagem de cloro presente como HClO, e assim aumentar a eficiência bactericida.

As moléculas de HClO são mais fortes como desinfetantes do que o íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>). A distribuição destas espécies é função do pH. A percentagem de cloro total presente como HClO pode ser avaliada pela equação 3.6.

$$[HClO]\% = \frac{100}{\frac{K_a}{[H_3O^+] + 1}} \quad (pK_a = 7,5) \quad (3.6)$$

Do ponto de vista operacional, cloro elementar, ácido hipocloroso e íon hipoclorito constituem "cloro disponível livre" e, em presença de cloroaminas, e compostos similares, "cloro disponível combinado".

### 3.7 Caracterização Física das Membranas

As membranas tem sido caracterizadas quanto à rugosidade, porosidade, permeabilidade, capacidade adsortiva, etc.. Para tanto, executa-se testes de porosimetria de mercúrio, adsorção de nitrogênio, imageamento por microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e de força atômica.

A Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, é uma técnica empregada para caracterização de membranas e fornece alta resolução das imagens tanto de superfícies limpas como de superfícies com deposição. A emissão de campos em baixa voltagem aumenta a resolução para 7 Å, sendo mais típica de 20 Å. Quando acoplado a análise com raio-X, a MEV também fornece informações elementares (Fritsche *et al.*, (1992) e Kim e Fane (1994)). A técnica pode fornecer informações químicas de alta resolução mas é cara e precisa de operador treinado. As amostras devem ser recobertas com ouro e as medidas são realizadas sob vácuo.

A microscopia eletrônica tem sido muito utilizada na análise de subestruturas porosas em membranas assimétricas. O limite de resolução dos microscópios eletrônicos está por volta de 0,01 µm (10 nm) e por este motivo é possível uma boa caracterização de membranas de MF que apresentam poros na faixa de 0,1 a 10 µm.

Uma atração adicional da microscopia eletrônica é a sua capacidade de determinar a distribuição do tamanho de poros.

Quando um material polimérico é analisado ao microscópio eletrônico de varredura ou transmissão, a amostra corre o risco de se alterar, ou mesmo queimar, devido a alta voltagem empregada para a aceleração dos elétrons. Quando isso ocorre, além de se perder a amostra, danifica-se o microscópio. Este problema é contornado recobrando-se a amostra com uma fina camada metálica ( $\sim 300\text{\AA}$ ) normalmente em ouro. Neste caso, a amostra deve ser seca e novos cuidados devem ser tomados com o intuito de se evitar o colapso dos poros menores durante o processo de secagem, face as forças capilares. A técnica mais simples é substituir a água (tensão superficial elevada  $\gamma = 72 \text{ N/m}$ ) presente nos poros das membranas, uma vez que não é o solvente normalmente utilizado na etapa de síntese das membranas, por outros líquidos de menor tensão superficial. A escolha dos líquidos depende da natureza química do polímero da membrana, uma vez que o líquido não deve inchar o polímero. Via de regra, para os polímeros de uso mais corrente como polissulfona, polietersulfona, polieteramida e policarbonato, substitui-se a água pelo etanol e este pelo hexano, o qual, devido a baixa tensão superficial e alta volatilidade evapora dos poros sem deformá-lo (Nóbrega, 1994).

O microscópio de força atômica foi inventado por Binnig, Quate e Gerber em 1986, desenvolvido para explorar forças de contato e não contato para topologia de imagem de superfície e estudar novos fenômenos físicos para dimensões microscópicas (DiNardo, 1994). A Microscopia de Força Atômica tem sido muito utilizada na caracterização de membranas poliméricas principalmente porque fornece informações a respeito da topografia das superfícies analisadas. Aspectos topográficos são determinados pela MFA através do rastreamento da superfície da amostra por uma fina agulha ("*tip*") montada em uma haste. As interações que ocorrem entre a ponta e a superfície da amostra (forças de van der Waals, eletrostáticas, etc.) causam uma deflexão da haste, a qual é monitorada por meios ópticos. Um microscópio de força atômica é capaz de medir deslocamentos menores do que um nanômetro (1nm) através da força da interação entre os átomos da ponta da agulha com os átomos da superfície em estudo. Com isto, pode-se estudar a topografia da superfície e a sua rugosidade.

A MFA (microscopia de força atômica) e MVT (microscopia de varredura-tunelamento) fornecem detalhes sobre informações topológicas da superfície e podem também fornecer algumas informações químicas. (Fritsche *et al.*, 1992). Estas técnicas podem caracterizar a mesma quanto a rugosidade, tamanho de poros, e porosidade em superfícies limpas, modificadas ou com deposição. A resolução vertical e horizontal é na escala subnanométrica, e as técnicas envolvem efeitos de fricção, eletrostáticos, magnéticos, e térmicos. Porém, a quantificação pode ser difícil por causa dos artefatos terem formas irregulares. Sing *et al.*, (1998) caracterizaram várias membranas de UF e NF por transporte de soluto e por MFA, mostrando que membranas com peso molecular de corte menores que 20.000 daltons não podem ser medidas por MFA por causa de poros indefinidos. Kwak, *et al.*, (1997) usou essa mesma técnica para caracterizar membranas compostas de poliésteres aromáticas utilizadas em processos de Osmose Inversa.

### **3.8 Outros Métodos Físicos de Verificação de Danos**

A caracterização de superfícies nanométricas tem sido realizada por várias outras técnicas avançadas embora muitas delas requeiram ainda normas de padronização e são de custos relativamente altos.

A energia superficial ou hidrofobicidade das membranas podem ser avaliada, por exemplo, pelo ângulo de contato. (Oldani e Schock (1990) *apud* AWWA (1998)). Todas as técnicas usadas para medir tal ângulo requerem informações físico químicas da superfície, muitas das quais são difíceis de avaliar. (Andrade (1985) *apud* AWWA (1998)). Apesar desta desvantagem, esta técnica é muito usada para reunir informações sobre a superfície polimérica da membrana.

A XPS (Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X) também fornece detalhes de análise química da superfície, e semelhante à SIMS (Espectrometria de massas de íon secundário), pode ser usada em estudos de deposição, modificação de superfície, e sorção. (Jucker e Clark, 1994). O instrumento tem sensibilidade em 10 nm, e análise elementar quantitativa é possível. Amostras estão sujeitas a ser danificadas. Problemas nesta técnica incluem a dificuldade em prever a profundidade da amostra, pobre resolução espacial, e condições de operação em alto vácuo.

A caracterização de meios porosos por porosimetria de intrusão de mercúrio é efetuada a partir de medidas do volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana seca, em função da pressão aplicada (Piatkiewicz *et al.*, 1999). O método baseia-se na equação de Laplace que fornece uma relação entre o raio do poro ( $r_p$ ) e a pressão ( $P$ ) necessária para se vencer a tensão superficial entre o líquido (mercúrio) e o material de que é feita a membrana. Tendo em vista que o volume de mercúrio pode ser medido com precisão, o método permite uma determinação precisa da distribuição de tamanho da membrana microporosa. Deve ser salientado que o referido método apresenta restrições no caso de presença de poros pequenos; neste caso, a pressão a ser aplicada deve ser muito elevada e pode deformar a estrutura da membrana. O método só deve ser aplicado na caracterização de membranas simétricas e não exclui os poros não passantes.

A técnica de adsorção e desorção de gás é muito utilizada na caracterização de materiais cerâmicos porosos e de catalisadores e consiste em se medir o volume de gás adsorvido em um meio poroso em função da pressão relativa deste gás para uma dada temperatura ( $P_{rel} = P/P_0$ ) ou seja, a relação entre a pressão aplicada e a pressão de saturação do gás na temperatura do experimento. O nitrogênio é utilizado, normalmente, como gás a ser adsorvido. Inicia-se a obtenção da isoterma de adsorção a baixas pressões relativas. Devido a forças de dispersão, moléculas do gás irão se adsorver na superfície do material poroso. Esta adsorção, no entanto, é restrita a uma fina camada sobre as paredes dos poros. As moléculas adsorvidas estão em equilíbrio termodinâmico com a fase gasosa acima da superfície e a quantidade adsorvida é determinada pela pressão relativa do gás e pela curvatura da interface. Com o aumento da pressão relativa mais moléculas são adsorvidas formando novas camadas de líquido.

Uma membrana porosa está caracterizada se forem conhecidos os seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poros e sua conectividade, ou seja se os poros são passantes ou não. Qualquer que seja a técnica de caracterização empregada, um dos problemas a ser enfrentado é a definição da forma e da geometria dos poros da membrana. Os poros, via de regra, são irregulares. No entanto, algumas hipóteses são efetuadas de maneira a que se



possa utilizar modelos conhecidos. Assim, ao se utilizar a equação de Hagen-Poiseuille para a porosidade se está admitindo que os poros apresentam a forma de cilindros paralelos, ao passo que se a equação de Kozeny-Carman para filtros for empregada, a forma dos poros corresponde ao espaço livre entre esferas de mesmo diâmetro em contato.

Para caracterizar a porosidade de membranas pode-se empregar a equação de Stokes-Einstein que é derivada da mecânica dos fluidos e da termodinâmica clássica para movimentação de grandes partículas esféricas em um líquido. A equação de Stokes-Einstein é dada por:

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi r_A \mu_B} \quad (3.7)$$

onde  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão Browniano, A refere-se ao soluto e B ao solvente. Esta equação é aplicável para macromoléculas não hidratadas ( $PM > 1000$ ), em solventes de baixo peso molecular, ou onde o volume molar do soluto é maior do que  $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (Perry e Green., 1999). O diâmetro de Stokes é definido pela equação:

$$d_s = 2 r_A \quad (3.8)$$

e é um parâmetro indireto para descrever o tamanho molecular.

O diâmetro molar equivalente foi calculado do volume molar ( $V_m = M/\rho$ ) como:

$$d_m = 2 \left( \frac{3V_m}{4\pi N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.9)$$

Assim, cada molécula é considerada como equivalente a uma esfera com diâmetro  $d_m$ . Similarmente ao diâmetro de Stokes, o diâmetro equivalente é uma medida para o tamanho da molécula, mas não leva em conta a sua estrutura (isto é, moléculas de cadeias longas são reduzidas a uma esfera).

A classificação das membranas baseadas nos mecanismos de separação leva para três classes principais: membranas porosas (efeito peneira); membranas não

porosas ou densas (mecanismo de solução-difusão), e membranas eletricamente carregadas, também chamada de membranas de troca iônica (efeito eletroquímico)

### 3.9 Conclusão da Literatura

Segundo Berg *et al.*, 1997, a alta rejeição de compostos orgânicos carregados negativamente não pode ser explicado pelo impedimento estérico, mas por repulsão eletrostática dos compostos orgânicos pelas membranas carregadas negativamente, e a rejeição dos compostos orgânicos não dissociados é devido ao efeito estérico.

Lin *et al.*, (2000) estudaram os efeitos de substâncias húmicas na eficiência da UF, fracionando a solução em fração hidrofóbica (eluída com base) e a fração hidrofílica (acidificada), trabalhando na faixa de peso molecular (6,5-22,6 kDa). A fração hidrofóbica, teve uma maior rejeição, porém com alto potencial de formação de trihalometanos, e a fração hidrofílica teve uma maior diminuição de fluxo e pouca rejeição. O sistema de UF avaliado mostrou ser incapaz de remover com eficiência os precursores de THM. O uso de carvão ativado em pó para pré-tratamento de substâncias húmicas hidrofóbicas/hidrofílicas ou em um sistema integrado CAP-UF, causa entupimento sobre a membrana.

Em águas, matéria orgânica natural, quantidade de carbono orgânico dissolvido, pH, temperatura são fatores que influenciam na rejeição pelas membranas. Propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos também são fatores importantes na rejeição pelas membranas, como solubilidade, coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), polaridade, peso molecular e efeito estérico. A natureza química da membrana, o seu peso molecular, polidispersividade, permeabilidade, hidrofobicidade também são fatores que interferem na rejeição dos compostos orgânicos pelas membranas.

São necessários mais estudos sobre como a interação contaminante-membrana afeta a retenção de misturas de compostos orgânicos natural ou sintético durante operações em planta de tratamento.

Para os compostos naftaleno, carbofurano, tricloroetileno e metil paration, estudados neste trabalho, foram avaliados parâmetros como diâmetro molecular e

área superficial total, a fim de melhor compreender os efeitos estéricos na rejeição pelas membranas de ultra e nanofiltração.

#### **4. METODOLOGIA**

Será apresentada, inicialmente, a metodologia de teste de rejeição de compostos orgânicos traços por sistema de ultra e nanofiltração, seguida da metodologia e equipamentos necessários para a detecção daqueles analitos.

Em seqüência, será apresentada a metodologia dos testes de oxidação do carbofurano. Os métodos que foram utilizados para verificar os danos induzidos pelo oxidante, sub-produtos da oxidação ou pelos compostos originais na superfície das membranas são, em seqüência apresentados.

Foram empregados testes em batelada, hidrostáticos e testes hidrodinâmicos. Para verificar: a) a adsorção dos analitos pelo tecido das membranas; b) a oxidação de carbofurano; c) a rejeição dos sub-produtos da oxidação pelos tecidos das membranas. Para averiguar os danos aos tecidos filtrantes, após prolongado uso, foram empregados testes estáticos de imersão na água contaminada.

A pesquisa foi realizada no REMAS - Laboratório de Remediação Natural do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, pois os laboratórios da UFRGS/IPH careciam de equipamentos para tal fim.

##### **4.1 Testes Hidrostáticos**

A seguir serão apresentadas as condições gerais utilizadas nos testes hidrostáticos a fim de verificar a adsorção dos analitos nas superfícies das membranas. Testes hidrostáticos, em batelada, com os seguintes compostos, naftaleno, carbofurano, tricloroetileno e metil paration, para uma membrana de ultrafiltração e duas de nanofiltração, nas concentrações de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  foram realizados para avaliar a adsorção dos contaminantes em águas brutas poluídas simuladas.

Todos os testes foram realizados com água bidestilada, deionizada e

purificada no sistema compacto de água ultra pura modelo EASY pure RI da Barnstead. Os testes foram realizados em sala climatizada na temperatura de 25 °C e pH neutro. As membranas, antes do uso, foram imersas em água ultra pura por 24 horas. A área de todas as membranas utilizadas neste trabalho foi de 1,26 cm<sup>2</sup>. Para preparar as soluções aquosas dos compostos orgânicos, foi utilizada a recomendação da USEPA (Método 8010B) de não injetar mais do que 20 µL de padrões alcóolicos em 100 mL de água. Os compostos naftaleno, carbofurano e metil paration foram preparados utilizando alta concentração metanólica (10 g.L<sup>-1</sup>), para sua dissolução em água ultra pura. As soluções de tricloroetileno foram preparadas diretamente em água ultra pura. Para cada concentração e cada membrana foram realizados testes em triplicatas e um branco. O branco (controle) serviu para analisar a adsorção do analito nas paredes do recipiente e para verificar outras perdas no sistema.

Os testes de adsorção hidrostáticos foram realizados dentro de balões volumétricos de 10 mL com tampa e, para o tricloroetileno, os testes foram realizados dentro dos frascos do autoamostrador do "head-space", com adição de 10 mL do analito em estudo, nas concentrações de 100, 300 e 1000 µg.L<sup>-1</sup>, para evitar volatilização. Foram analisadas as concentrações no tempo inicial, em 24, 36 e 72 horas.

Foram adquiridos três tipos de membranas comerciais\* (UE-50, XN-40 e TS-80) empregadas neste estudo. Na tabela 4.1 estão algumas das propriedades fornecidas pelo fabricante das membranas utilizadas. Duas membranas são de nanofiltração, com diferentes materiais e uma de ultrafiltração.

---

\* Trisep Corporation, New Jersey, EUA

**Tabela 4.1** Características das membranas de nanofiltração e ultrafiltração fornecidas pelo fabricante e na literatura (Fonte: Trisep Co, 2000)

	<b>UE-50</b>	<b>XN-40</b>	<b>TS-80</b>
<b>Membrana</b>	<b>Ultrafiltração (polisulfona)</b>	<b>Nanofiltração (poliamida)</b>	<b>Nanofiltração (poliamida-uréia)</b>
Características	hidrobófica <sup>a</sup>	hidrofílica <sup>a</sup>	
Faixa Recomendada para Pressão Aplicada (atm)	1,4-14	3-14	3-14
Pressão Máxima Aplicada Sugerida (bar)	41	41	41
Taxa de Aplicação Recomendada (m <sup>3</sup> . m <sup>-2</sup> . d <sup>-1</sup> )	16,06	12,34	12,91

Fonte:<sup>a</sup> AWWA, 1996

As membranas, após os testes, foram secas e enviadas para avaliação do seu desgaste em um prazo máximo de 72 horas.

A percentagem de rejeição de cada composto foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\%Rejeição = \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

Utilizou-se a equação 4.1 para os testes hidrostáticos onde  $C_1$  é a concentração inicial e  $C_2$  a concentração de equilíbrio no tempo final de cada teste de adsorção. Utilizando a mesma nos testes hidrodinâmicos,  $C_1$  é a concentração antes

do filtro e  $C_2$ , a concentração após o filtro.

Parâmetros de isotermas de adsorção foram calculados para os testes hidrostáticos utilizando as isotermas de Freundlich que tem como forma geral (Larson e Weber, 1994):

$$\frac{X}{M} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (4.2)$$

onde:

$X/M$  = peso do adsorbato por unidade de peso do adsorvente no equilíbrio ( $\mu\text{g/g}$ );

$C$  = concentração do soluto no equilíbrio ( $\mu\text{g/L}$ );

$K$  = constante característica relacionada com a capacidade de adsorção ( $\mu\text{g/g}$ );

$1/n$  = constante característica relacionada com a intensidade ou taxa de adsorção ( $1/\mu\text{g}$ ).

A equação de Freundlich foi utilizada na sua forma logarítmica para determinação de  $K$  e  $n$ .

$$\log\left(\frac{X}{M}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (4.3)$$

Nos testes hidrostáticos, para cada composto e cada membrana, foram realizados 27 ensaios experimentais, em um experimento fatorial completo.

#### 4.2 Testes Hidrodinâmicos de Filtração

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o desempenho das membranas de ultrafiltração e nanofiltração sob pressão de 4 atm e vazão média de  $1,64 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  ou taxa de aplicação média de  $13,6 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  em diferentes condições de filtração "dead-end" para remoção de alguns compostos orgânicos tipo em solução aquosa, em baixas concentrações e três níveis de contaminação, 100, 300 e  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

anteriormente mencionados.

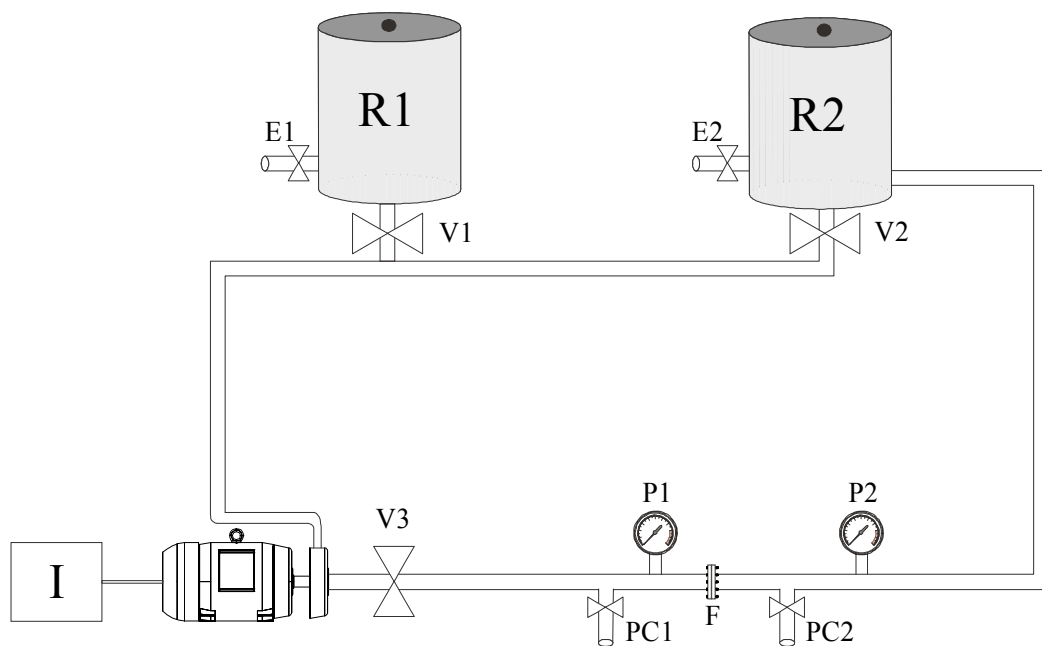
Os testes hidrodinâmicos foram utilizados para verificar a rejeição dos compostos tipo pelas membranas. Foi montado um sistema de filtração tipo "dead-end", com uma bomba Netzsch-Nemo modelo 4.NU 04 (Figura 4.1), com selo mecânico e todas as peças de vedação interna de teflon, exceto o estator, para evitar ao máximo interferências no experimento. Todo o sistema de filtração foi de aço inox onde a taxa de aplicação pode ser variada através do inversor de frequência da Weg modelo CFW-07. A figura 4.1 mostra a tecnologia "dead-end" para os testes com membranas.

Foram realizados 27 testes de filtração para cada composto em estudo, em um experimento fatorial completo, com três concentrações, três membranas e em triplicadas. Todos os testes hidrodinâmicos de filtração foram realizados em salas climatizadas a 25°C.

Para cada teste de filtração realizado em triplicata, foi adotado um nível de significância  $\alpha$  de 5 %. O coeficiente de variação (CV) foi aceito somente quando menor que 20%.

Os testes de filtração tiveram início sempre da menor para maior concentração e um teste em branco (controle) foi realizado para cada mudança de concentração. O teste em branco foi realizado com água bidestilada, deionizada e purificada no sistema compacto de água ultra pura.





**Figura 4.1** Representação esquemática do sistema dinâmico de filtração "dead-end".

onde:

I = inversor de frequência;

R1 = Reservatório de água contaminada (com tampa) com volume de 50 litros;

R2 = Reservatório de água tratada (com tampa) com volume de 50 litros;

P1 = Medidor de pressão (atm) da saída da bomba e antes do filtro;

P2 = Medidor de pressão (atm) da saída do filtro;

PC1 = Ponto de coleta de amostra de água bruta contaminada;

PC2 = Ponto de coleta de amostra de água tratada;

V1, V2 e V3 = Registros;

F = Filtro de membrana;

E1 e E2 = Esgotamento dos reservatório R1 e R2.

Os testes hidrodinâmicos de filtração tiveram duração de 4 horas, controlando-se sempre, através do inversor de frequência, a pressão de operação antes do filtro, dentro da faixa estipulada pelo fabricante. Em todos os testes a frequência do motor foi sempre a mesma de 6 hertz, obtendo-se uma pressão antes do filtro de aproximadamente 4 atm (4,05 bar).

### 4.3 Detecção de Compostos Orgânicos

Todos compostos orgânicos envolvidos neste estudo, bem como os subprodutos da reação de oxidação, foram detectados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de UV e/ou cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas com autoamostrador "head-space" estático e confirmados através de espectrometria de massas após separação em um cromatógrafo gasoso.

Para análises dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência é necessária a etapa de extração com solvente e, geralmente, de purificação, enquanto que, para a análise em cromatografia gasosa com técnica de "head-space" estático, estas etapas não são necessárias.

Os padrões para as análises foram obtidos do Laboratório Dr. Ehrenstorfer-Schäfers da Alemanha<sup>(\*)</sup> com certificados de análise. O naftaleno utilizado nos testes experimentais foi adquirido da Aldrich com pureza de 99%. A ampola de decafluorobifenil utilizada como solução substituta para o naftaleno foi adquirida da Ultra Scientific Inc.-USA. O TCE foi adquirido da Synth. O carbofurano e o metil paration foram obtidos da Bayer.

Toda água utilizada para as análises dos compostos orgânicos tipo foi bidestilada, deionizada e purificada no sistema compacto de água ultra pura modelo EASYpure RI da Barnstead, tendo uma resistividade máxima de  $18,3 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$ .

---

(\*)Dr. Ehrenstorfer GmbH, Bgm.-Schlosser-Str. 6 a D-86199 Augsburg-Germany

Todos os solventes e reagentes, acetonitrila, metanol, cloreto de metila, foram grau CG ou HPLC. Os demais reagentes foram grau PA ou pesticida (hexano, isooctano, acetona). Na análise do naftaleno, o decafluorbifenil foi utilizado como padrão fortificante ("*surrogate*").

O método de extração utilizado foi o de extração líquido-líquido, utilizando um litro de amostra e 180 mL de cloreto de metila para cada procedimento de extração. Foram realizadas três extrações e o extrato foi seco em uma coluna de sulfato de sódio anidro e depois concentrado dentro de um rota-evaporador, mudando o solvente para acetonitrila e concentrado sob corrente de nitrogênio ultra-puro até um volume de 10 mL, sendo posteriormente analisado por HPLC. Foram determinadas as melhores condições de análise, a linearidade do método, o limite de detecção observável e a percentagem de recuperação da extração.

As soluções orgânicas de naftaleno, carbofurano e metil paration foram preparadas em metanol, para serem diluídas em água ultra pura, respeitando sempre o limite estabelecido pelas metodologias USEPA, 1996. O tricloroetileno foi preparado diretamente em água ultra pura.

Todas as análises de cromatografia líquida foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da Hewlett Packard modelo 1050, equipado com um detector de UV, com alça de amostragem de 20 $\mu$ L, equipado com uma coluna de fase inversa C<sub>18</sub>. A quantificação dos analitos carbofurano, tricloroetileno e metil paration foi realizada pelo método de padronização externa e para o naftaleno com padronização interna, com média de três injeções para cada amostra analisada. Em todas as análises no cromatógrafo líquido o fluxo do eluente da fase móvel foi de 1 mL.min<sup>-1</sup>. As curvas de calibração foram realizadas diariamente com padrões preparados e condicionados a -5 °C.

#### **4.3.1 Análise do Naftaleno**

O naftaleno pertence à classe dos policíclicos aromáticos em estudo nesta pesquisa, tem baixa solubilidade em água (30 mg.L<sup>-1</sup>) e de difícil dissolução. Sendo

um composto hidrofóbico tende a ficar aderido nas paredes do recipiente. A tabela A.1 do anexo A1 fornece as propriedades físicas e químicas do naftaleno.

Para preparar as soluções nas concentrações de trabalho, foi empregada uma solução de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de naftaleno em metanol e, a partir desta solução, foram obtidas as soluções de naftaleno em água.

Foi utilizada técnica de padronização interna para a obtenção da curva de calibração para análise do PAH, utilizando como padrão interno o decafluorobifenil. Na análise do naftaleno, o comprimento de onda máximo foi 218 nm com a proporção de eluente acetonitrila/água de 90/10. O limite observável de detecção para o naftaleno foi de  $1.10^{-3} \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ .

#### **4.3.2 Análise de Carbofurano**

O carbofurano foi analisado por HPLC com UV segundo o método 530 USEPA. Foi utilizada técnica de padronização externa para obtenção das curvas de calibração do carbofurano. Na análise do carbofurano a relação do eluente acetonitrila/água foi de 50% no comprimento de onda de máxima absorvância de 203 nm. O limite observável de detecção para o carbofurano foi de  $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ .

#### **4.3.3 Análise de Tricloroetileno**

O tricloroetileno foi analisado por cromatografia gasosa usando detector de ionização de chamas com injeção automática tipo "head-space" estático, segundo metodologia 8010- USEPA (1996). A análise foi realizada no cromatógrafo gasoso, modelo Hewlett Packard 5890, equipado com detector de ionização em chamas e com autoamostrador "head-space" da HP modelo HP-7694 com temperatura do detector de  $320 \text{ } ^\circ\text{C}$  e temperatura do injetor de  $260 \text{ } ^\circ\text{C}$  em uma isoterma de  $70 \text{ } ^\circ\text{C}$  por 5 minutos, a coluna utilizada para análise foi HP-1 (*Crosslinked Methyl Siloxane*) com espessura de filme de  $2,65 \text{ } \mu\text{m}$ , comprimento de 30 m e diâmetro interno de 0,53 mm. A curva de calibração foi obtida através de padronização externa e o limite observável de detecção para o tricloroetileno foi de  $1,2 \text{ ng.L}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Análise de Paration Metílico

A análise do composto metil paration foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de UV segundo método-8140 da USEPA-1996, técnica esta mais utilizada para análise de rotina. O eluente utilizado foi acetonitrila/água (75%/25%) no comprimento de onda a 276 nm. A tabela A.3 do anexo A1 mostra algumas propriedades físicas e químicas do metil paration. A curva de calibração foi realizada por meio de padronização externa e o limite observável de detecção para o metil paration foi de 25  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

#### 4.4 Oxidação e Adsorção do Carbofurano nos Tecidos das Membranas

Para estudar a eliminação do carbofurano pelo oxidante hipoclorito de sódio foram realizados testes preliminares, utilizando-se análise multivariada, com análise fatorial fracionada nas três concentrações em estudo, em três concentrações de oxidante, em três diferentes pH (6, 7 e 8) com tempo de adsorção máximo de 72 horas. Os testes hidrostáticos de oxidação do carbofurano com NaClO, foram realizados, em frascos volumétricos de 10 mL com tampa, em sala climatizada a 25 °C. O acompanhamento de oxidação foi monitorado por cromatografia de alta eficiência.

O hipoclorito de sódio (NaClO) utilizado nos testes de oxidação foi produzido no IPH-UFRGS com 0,9% de cloro disponível, pelo processo eletrolítico, usando água ultra pura e NaCl grau pa.

Concentrações de cloro livre foram analisados pelo método DPD (N,N-dietil-p-fenildiamina) que é o indicador no procedimento de titulação com sulfato ferroso amoniacal, segundo Standard Methods (1999).

##### 4.4.1. Testes de oxidação

A partir da análise fatorial fracionada dos testes de oxidação com o hipoclorito de sódio foram realizados, ainda, testes de filtração hidrodinâmicos, para verificar a remoção dos sub-produtos da reação de oxidação do carbofurano, na

concentração de maior remoção. Na filtração do material oxidado, foram retiradas as amostras antes e após o filtro, num volume de 10 mL, extraídas três vezes com 3 mL cloreto de metila, passando-as por uma coluna de sulfato de sódio anidro para eventual eliminação de água, secando-as com corrente de nitrogênio ultra puro, trocando o solvente para hexano, e analisadas por CG/MS.

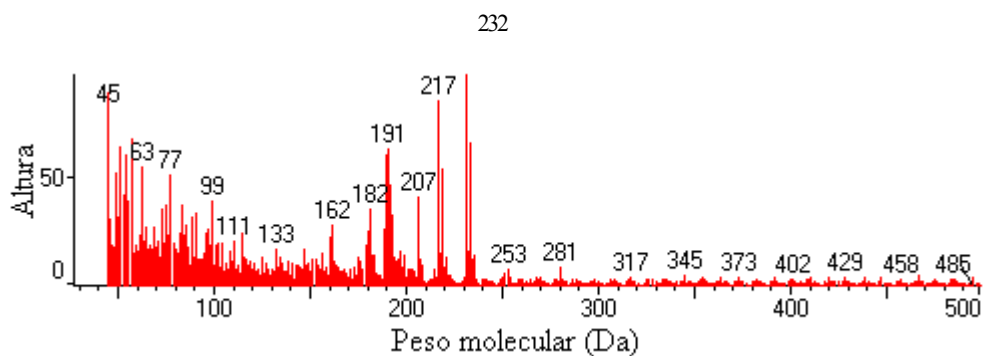
#### **4.5 Equipamentos para a Detecção de Carbofurano e Sub-produtos da Oxidação**

As análises de carbofurano e sub-produtos da oxidação foram realizadas por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas Shimadzu modelo 17, acoplado com detector espectrômetro de massa modelo QP-5000, com uma coluna capilar da LM-5 com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25  $\mu\text{m}$ . Todos os espectros de massas tem como abcissa, unidade de área, em função do tempo de retenção em minutos.

Para cada membrana, no teste de filtração com o oxidante, repetiu-se uma micro-extração líquido-líquido antes e após o filtro com 10 mL de amostra, utilizando 3 mL de diclorometano por 3 vezes. O extrato foi desidratado em uma coluna de sulfato de sódio anidro e depois concentrado, seco com nitrogênio ultra puro trocando o solvente para hexano, para determinação da remoção sub-produtos em CG/MS, como acima.

Utilizou-se a extração líquido-líquido com diclorometano, eliminando a água através de uma coluna de sulfato de sódio anidro sendo o extrato concentrado a 1 mL com concentração de 50  $\text{mg.L}^{-1}$  a fim de aumentar a sensibilidade para a análise do massas. Realizou-se também a extração da solução de hipoclorito de sódio, da solução de carbofurano como branco dos testes hidrodinâmicos e de uma solução concentrada de diclorometano, a fim de verificar as interferências do solvente no método de extração.

Como exemplo, a figura 4.2 mostra um dos principais sub-produtos formados na oxidação com hipoclorito, composto que nas condições analíticas apresentadas teve um tempo de retenção de 9,9 min.



**Figura 4.2.** Espectrograma de massas de sub-produtos formados na oxidação do carbofurano.

O pico em 9,9 min não foi identificado pela biblioteca, possuindo um pico base em 232, com picos em abundância em 217, 191 e 63 maiores que 50%. Pela característica do espectro de massas observa-se ser um composto clorado, por possuir picos M+1 maiores que 50% em 232 e 217 (Silverstein *et al.*, 1979).

#### **4.6 Testes de Verificação de Danos às Membranas por uso Contínuo (Envelhecimento)**

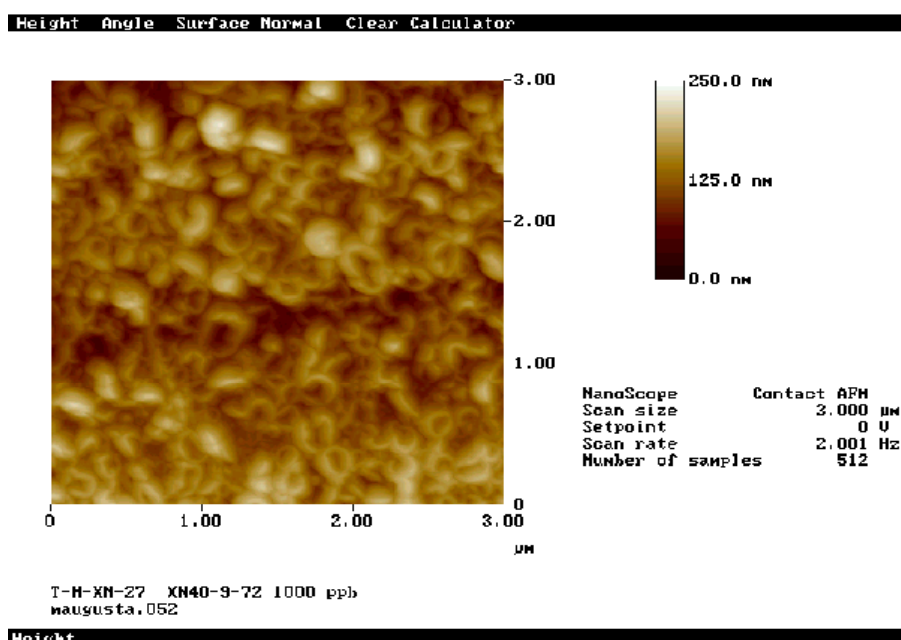
Para avaliar danos ao uso repetido das membranas, estas foram analisadas por MFA após distintos tempos: 0, 3 e 6 meses. Os testes de envelhecimento foram realizados com as membranas de nanofiltração XN-40 e TS-80, a fim de observar o comportamento da rugosidade e da porosidade das mesmas com o tempo. Todos os testes de durabilidade foram nas concentrações de  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ , uma concentração bastante agressiva ao repetido e contínuo uso das membranas.

As análises de MFA foram realizadas com o equipamento SPM Nanoscope IIIa da Digital Instruments Co., EUA, do Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS, operado no modo de contato. Foram observados por MFA, no

modo contato, as membranas de nanofiltração XN-40 e TS-80, pois o método de contato não se mostrou adequado para a membrana de ultrafiltração UE-50 (provavelmente poderia ser observada no chamado “*tapping mode*”). Foram obtidas imagens com áreas de varredura de 500 nm x 500 nm, de 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  e de 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ . De doze a quinze medidas das larguras dos poros (poros alongados) foram realizadas e calculado o valor médio para cada imagem. A rugosidade ( $r_a$ ) foi obtida tanto para as amostras observadas em 500 nm x 500 nm quanto para as de 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ . Após a realização das medidas, utilizando o software do equipamento, as imagens das membranas foram exportadas para disquetes no formato .tif.

Este procedimento foi realizado nas membranas XN-40 e TS-80 ao natural (controle) bem como nessas mesmas membranas após os testes de adsorção, testes de filtração e testes de durabilidade de 3 a 6 meses, nas diferentes soluções aquosas.

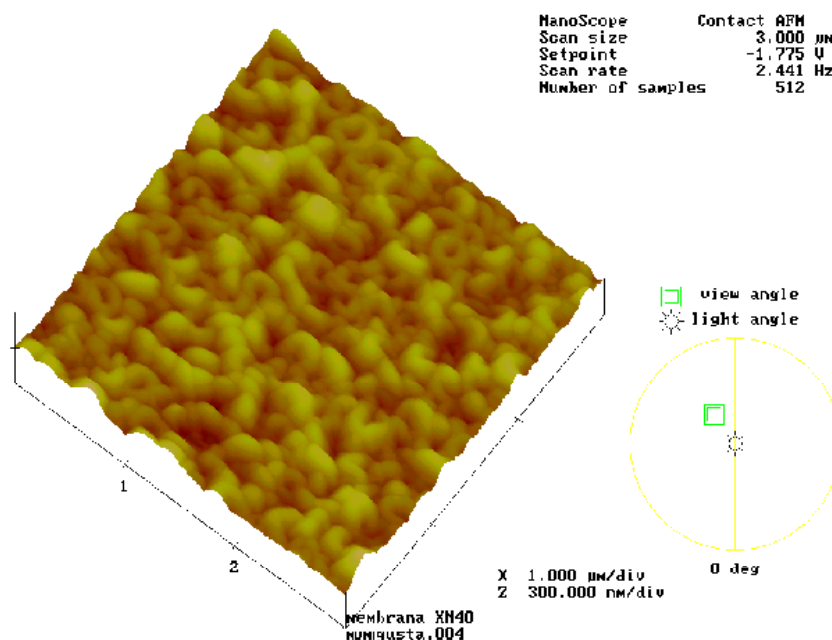
A figura 4.3 é um exemplo de uma imagem de MFA da membrana de nanofiltração XN-40 vista de topo. As diferentes cores representam diferentes alturas onde os pontos mais escuros denotam vales e os mais claros de elevação.



**Figura 4.3.** Imagem de MFA da membrana de poliamida XN-40 vista de topo



Na figura 4.4 é um exemplo da imagem de MFA da membrana XN-40 vista em três dimensões.



**Figura 4.4.** Imagem de MFA da membrana XN-40 em três dimensões

Todas as membranas utilizadas neste estudo foram caracterizadas usando MFA. Como exemplo, a figura 4.5 mostra imagem da membrana XN-40 com área de varredura de 500 nm x de 500 nm, onde as regiões escuras nas imagem são depressões e poros. Para examinar características de poros de superfície necessita-se de programas para análise de imagens de MFA. Pela análise em uma seção podemos determinar o perfil da rugosidade, e nesta pode-se medir o tamanho dos poros como indicado na figura 4.5.

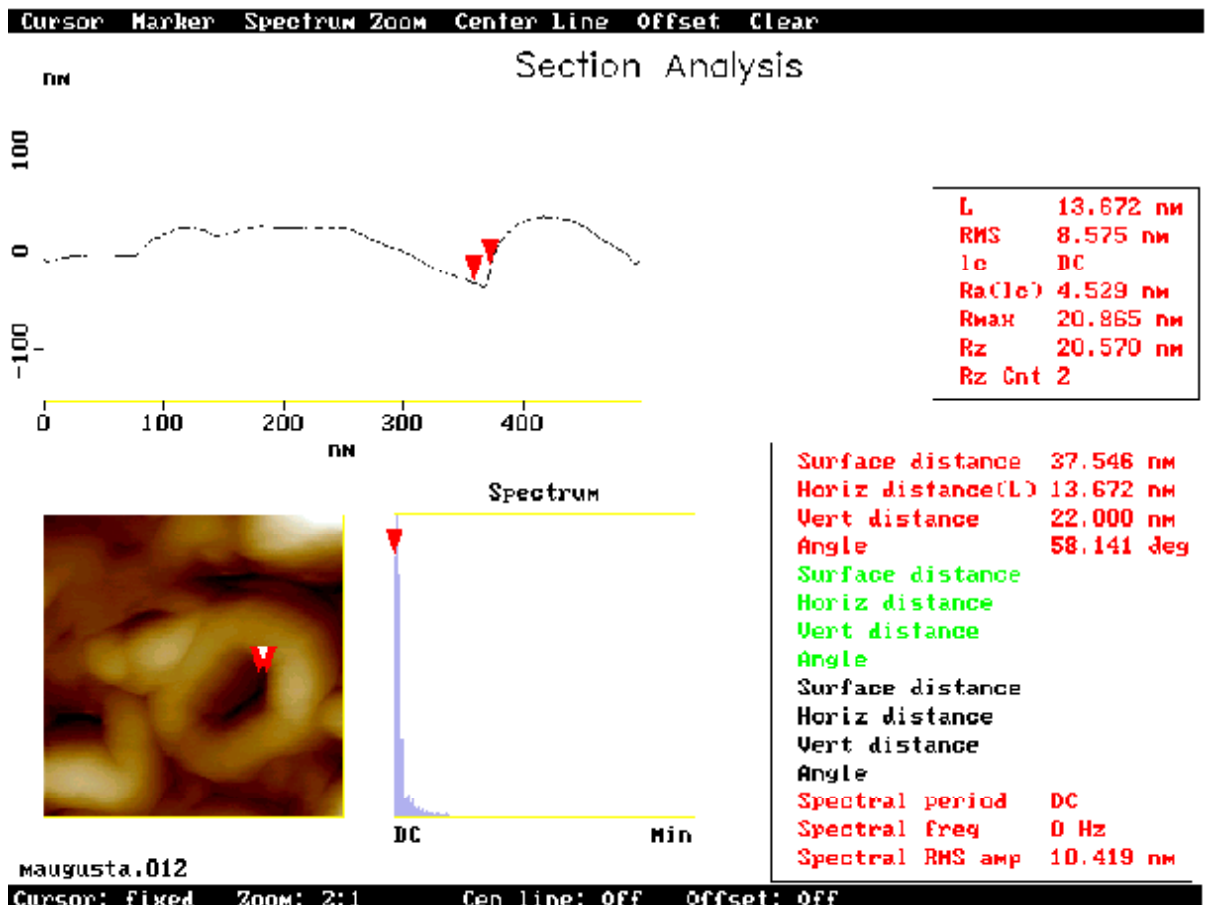


Figura 4.5 Imagem de MFA da membrana de poliamida XN-40 em imagens com 500 nm de lado.

#### 4.6.1. Cálculo da Rugosidade e da Porosidade das Membranas

A rugosidade não é considerada como valor absoluto porque depende da curvatura e tamanho da ponta do MFA, do tratamento da imagem (plano apropriado, nivelamento, filtragem, etc..) (Feng *et al.*, 2001).

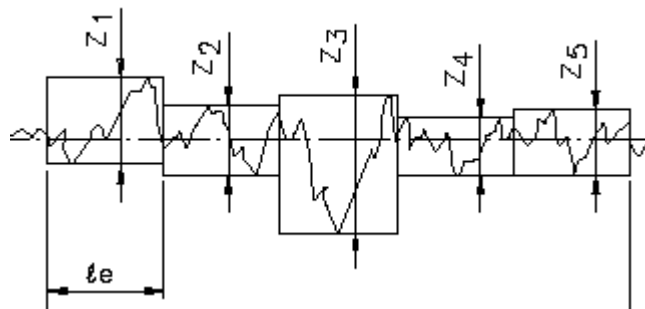
A rugosidade média ( $R_a$ ) é o valor médio da superfície em relação ao plano central, plano para o qual o volume incluído pela imagem acima e abaixo deste plano são iguais, e pode ser calculado por:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x,y)| dx dy \quad (4.4)$$

onde  $f(x,y)$  é uma função relativa a superfície para o plano central; onde  $L_x$  e  $L_y$  são dimensões da superfície;  $R_q$  (rms "Root Mean Square") é o desvio padrão de  $Z$  onde  $Z_i$  é o valor atual do  $Z$ ,  $Z_{avg}$  é o valor médio de  $Z$  dentro de uma dada área e calculado como:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{avg})^2}{N_p}} \quad (4.5)$$

A rugosidade média ( $R_z$ ) corresponde a média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial. A rugosidade parcial ( $Z_i$ ) é a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existentes no comprimento de amostragem ( $l_e$ ), como esquematizado na figura 4.6.

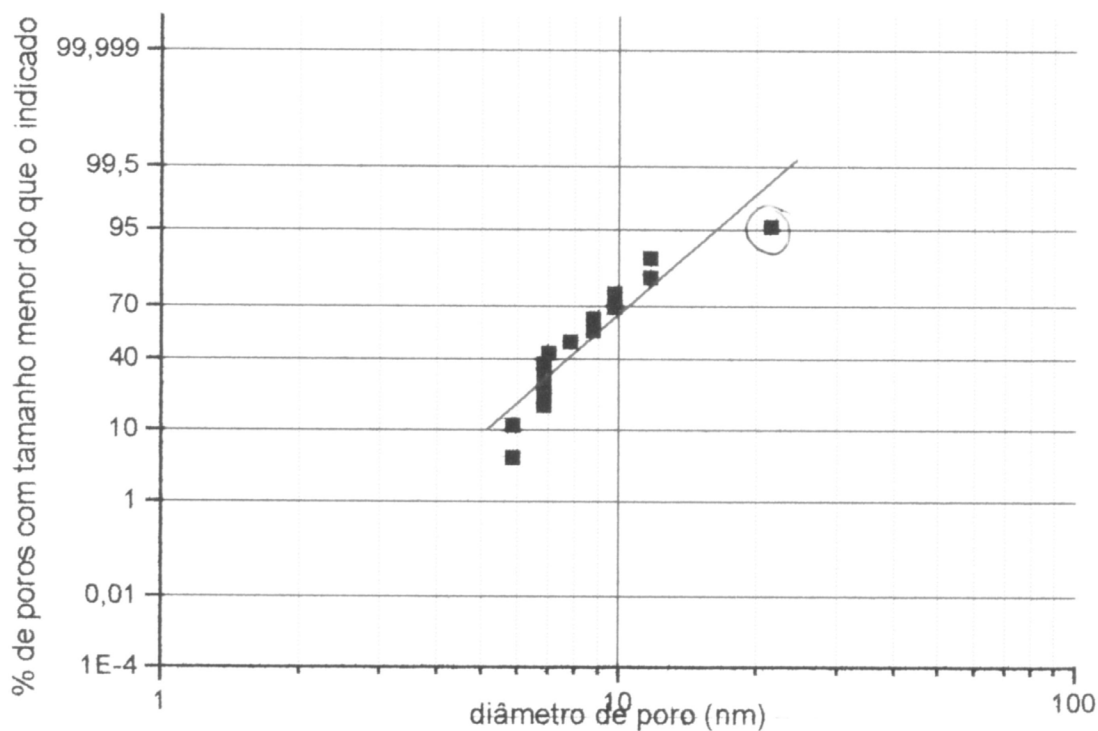


**Figura 4.6 .** Rugosidade parcial  $Z_i$  para definir  $R_z$

A figura 4.7 mostra a distribuição log-normal de diâmetros dos poros medidos de imagens de MFA da membrana XN-40 obtendo a seguinte relação:

$$\% \text{ poros com tamanho menor do que } \mu_p = 5,4329 \mu_p + 8,8399 \quad (4.6)$$

onde  $\mu_p$  é o diâmetro do poro e para a membrana XN-40 o diâmetro médio do poro foi de 10 nm.



**Figura 4.7** Distribuição log-normal de tamanho de poros dos diâmetros em imagens de MFA da membrana XN-40.

Todas as membranas utilizadas neste estudo foram submetidas a análises de MFA, para cada composto estudado e cada tipo de teste: adsorção, filtração, imersão por três meses, imersão por seis meses e testes de oxidação. Dessa forma foram determinados os diâmetros médios dos poros e rugosidade, utilizando como área de varredura: 500 nm x 500 nm e 1  $\mu$ m x 1  $\mu$ m.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados dos testes de adsorção dos analitos nas membranas, dos testes hidrodinâmicos de filtração, testes de pré-tratamento de oxidação do carbofurano com hipoclorito de sódio, testes de filtração após oxidação daquele composto e, finalmente, avaliação das perdas das características funcionais das membranas com o uso.

### 5.1. Adsorção dos Compostos Orgânicos nos Tecidos das Membranas

Testes isotérmicos em solução aquosa permitiram verificar que foi atingido o equilíbrio de adsorção em 72 horas. A tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos, mostrando a capacidade máxima resultante da afinidade dos polímeros com alguns produtos orgânicos.

**Tabela 5.1.** Percentagem da quantidade adsorvida dos compostos orgânicos no equilíbrio, em 72 horas, na concentração inicial de  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ , pelas membranas UE-50, XN-40 e TS-80.

Composto	Percentagem da quantidade Adsorvida ( $\mu\text{g}$ ) nas membranas, 72 h, T = 25°C; $C_i=1000 \mu\text{g.L}^{-1}$		
	UE-50 (%)	XN-40 (%)	TS-80 (%)
<b>Naftaleno</b>	0,98	0,93	0,94
<b>Carbofurano</b>	0,16	0,08	0,12
<b>Tricloroetileno</b>	0,23	0,35	0,37
<b>Metil Paration</b>	0,83	0,82	0,83

Pela tabela acima observa-se que a maior adsorção isotérmica foi para o naftaleno na membrana TS-80, de 0,94% em relação à concentração inicial de  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ , em equilíbrio em 72 horas, enquanto que o composto que menos foi adsorvido nos testes de adsorção foi o carbofurano com 0,08%, na membrana XN-40. Estes dados estão em conformidade com os respectivos coeficientes de partição octanol-água, onde o naftaleno, com o maior coeficiente, foi o composto mais rejeitado, e o carbofurano com menor coeficiente de partição foi o composto menos

rejeitado. Verifica-se que a adsorção à membrana, em termos de percentagem, é mínima em relação à concentração inicial.

Utilizando o programa de computação PC Model 7.0, foi possível calcular diâmetro molecular, diâmetro molar equivalente, área superficial equivalente e momento dipolar de todos os compostos orgânicos em estudo. Procedimentos de otimização energética foram usados, em um procedimento iterativo e a energia molecular foi minimizada por ajuste da configuração da molécula. Os resultados encontram-se na tabela 5.2.

**Tabela 5.2** Volumes moleculares, área superficial total, diâmetro molecular e momento dipolar dos compostos orgânicos.

<b>Composto Orgânico</b>	<b>K<sub>ow</sub></b>	<b>Momento Dipolar (Debay)</b>	<b>Volume molecular (nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Área Superficial Total (nm)<sup>2</sup></b>	<b>Diâmetro molecular (nm)</b>
naftaleno	1995	0,03	0,17	1,53	0,69
carbofurano	30	1,92	0,27	2,73	0,81
tricloroetileno	263	1,65	0,11	1,17	0,60
metil paration	724	5,55	0,26	2,11	0,79

Pelas tabelas 5.1 e 5.2 podemos observar que o parâmetro K<sub>ow</sub> (coeficiente de partição octanol-água) tem mais influência na adsorção dos compostos pelas membranas do que o momento dipolar, uma vez que o naftaleno foi o composto mais adsorvido tendo o menor momento dipolar dentre todos os outros. O metil paration, no entanto, com a maior polaridade, também foi adsorvido pelas membranas tanto quanto o naftaleno. O diâmetro médio das membranas é da ordem de dez vezes maior do que dos compostos orgânicos, mas efeitos de solvatação molecular devem exercer influência na rejeição dos compostos pelas membranas. Mesmo adsorvendo ínfimas quantidades de orgânicos nas superfícies das membranas, isto pode provocar diminuição nos tamanhos dos poros das membranas, e ajudar na rejeição dos compostos.

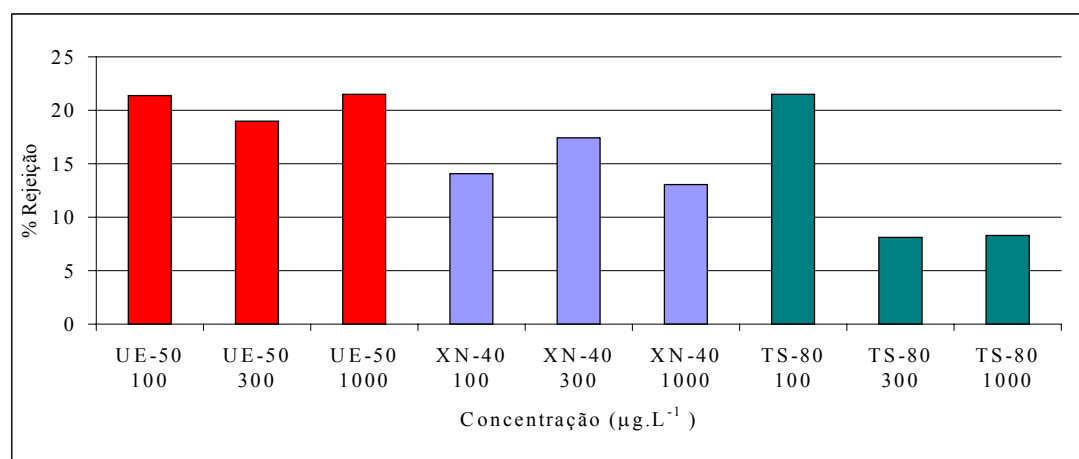
## 5.2.Rejeição dos Compostos Orgânicos nos Testes Hidrodinâmicos

Todos os testes hidrodinâmicos foram realizados num período de 4 horas de duração. A taxa de aplicação média utilizada nos testes de filtração foi de  $13,16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , com pressão de trabalho de 4 atm. A seguir serão apresentados resultados de rejeição do naftaleno, carbofurano, tricloroetileno e metil paration nas membranas de ultrafiltração e nanofiltração nos testes de filtração. Todos os valores apresentados nos testes hidrodinâmicos de filtração, foram corrigidos descontando-se a quantidade adsorvida inicial, pois duas membranas são hidrofóbicas, tendo alguma afinidade pelos solutos.

Utilizando a equação 4.1 para a filtração podemos calcular a percentagem de rejeição para cada composto nas diferentes concentrações iniciais.

### 5.2.1 Naftaleno

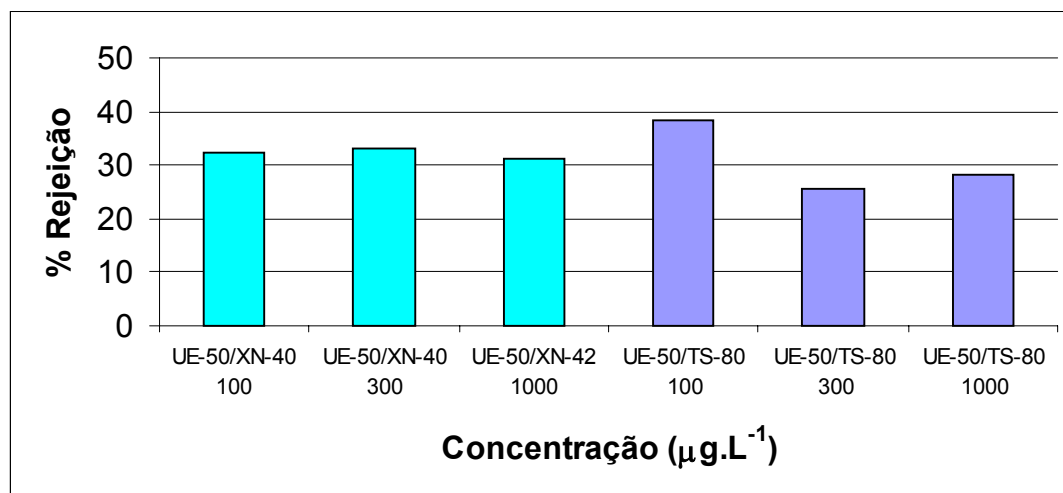
A figura 5.1 ilustra a rejeição em função do tipo de membrana e da concentração.



**Figura 5.1** Rejeição do Naftaleno nos testes de filtração

A rejeição média do naftaleno na membrana UE-50 foi de 20,61%, a da XN-40 foi de 14,85% e da membrana TS-80 foi de 12,63% nos testes de filtração. A tabela A2.1 do anexo A2 mostra os dados da filtração para o naftaleno nas três concentrações em estudo, para as três membranas.

Segundo Scott (1997), em escala industrial a ultrafiltração sempre precede a nanofiltração, então, neste trabalho, foram calculados a remoção total para o naftaleno, para um sistema conjugado de ultra e nanofiltração. O resultado está representado na figura 5.2.



**Figura 5.2** Rejeição do naftaleno nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.

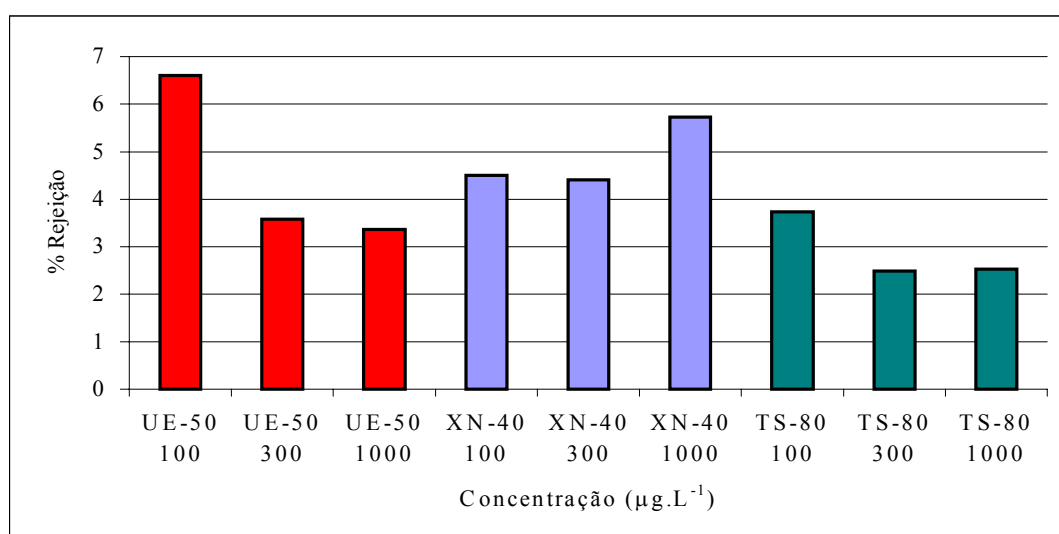
A rejeição média para o naftaleno no sistema conjugado com as membranas UE-50/XN-40 foi de 32,24% e para as membranas UE-50/TS-80 foi de 30,62%.

Dentre todos os compostos orgânicos estudados, o naftaleno, pertencente a classe dos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), possui a maior constante de partição octanol-água, com valor de 1995. Compostos orgânicos que apresentem maior coeficiente de partição ( $K_{ow}$ ), têm maior afinidade pela fase orgânica, tendendo a ultrapassar com maior facilidade as membranas hidrofóbicas. Outra característica peculiar do naftaleno é quanto à sua geometria, sendo um composto planar, com aromaticidade, e com anéis benzênicos fundidos, geometria bem diferente dos outros orgânicos estudados, o que poderia explicar a sua retenção parcial.

### 5.2.2. Carbofurano

A rejeição do carbofurano foi muito baixa na filtração nas membranas utilizadas. A figura 5.3 ilustra valores médios da rejeição e da taxa de aplicação para cada teste hidrodinâmico.

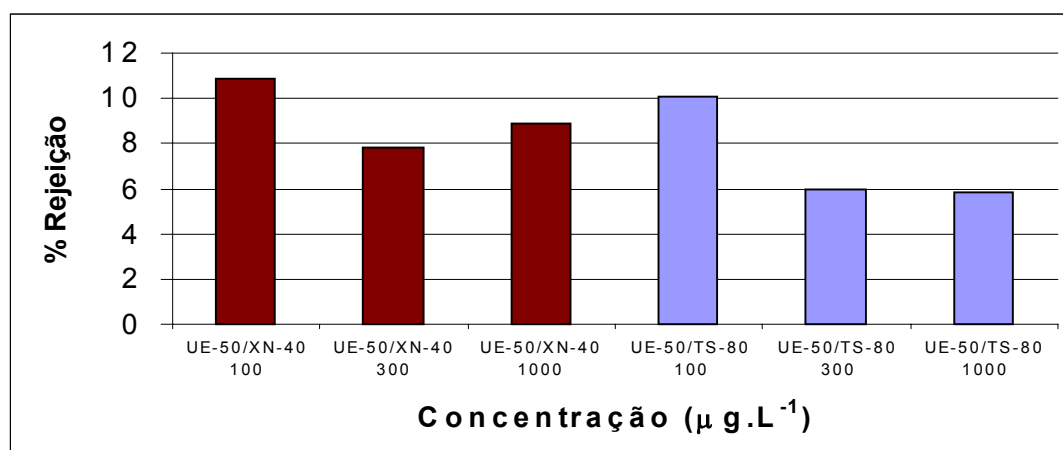




**Figura 5.3** Rejeição do Carbofurano nos testes de filtração

A rejeição do carbofurano na membrana UE-50 foi de 4,51%, da membrana XN-40 foi de 4,88% e na TS-80 foi de somente 2,92%. A tabela A2.2 do anexo A2 mostra os resultados nos testes hidrodinâmicos para as três membranas em estudo.

Para um sistema combinado, a rejeição média do carbofurano foi de apenas 9,19% para as membranas UE-50/XN-40 e de 7,29% para as membranas UE-50/TS-80, como ilustrado na figura 5.4.



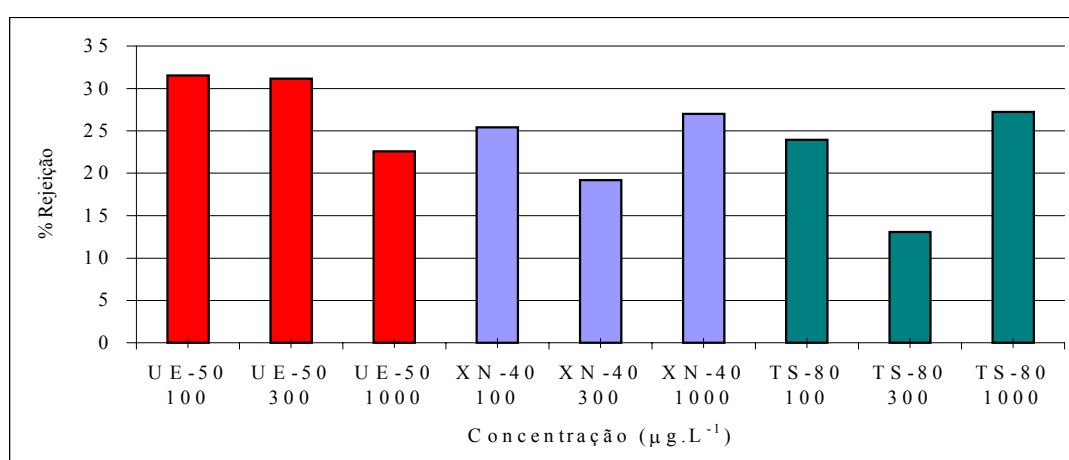
**Figura 5.4** Rejeição do carbofurano nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.

O carbofurano é o composto mais hidrofílico entre todos os compostos estudados, pois possui o menor coeficiente de partição octanol-água, dentre todos os

compostos em estudo. Isto pode também ser observado nos testes hidrostáticos de adsorção apresentados na tabela 5.1. O carbofurano foi o composto com menor adsorção pelas três membranas, mostrando ter pouca afinidade com as membranas hidrofóbicas utilizadas nos testes de filtração.

### 5.2.3. Tricloroetileno

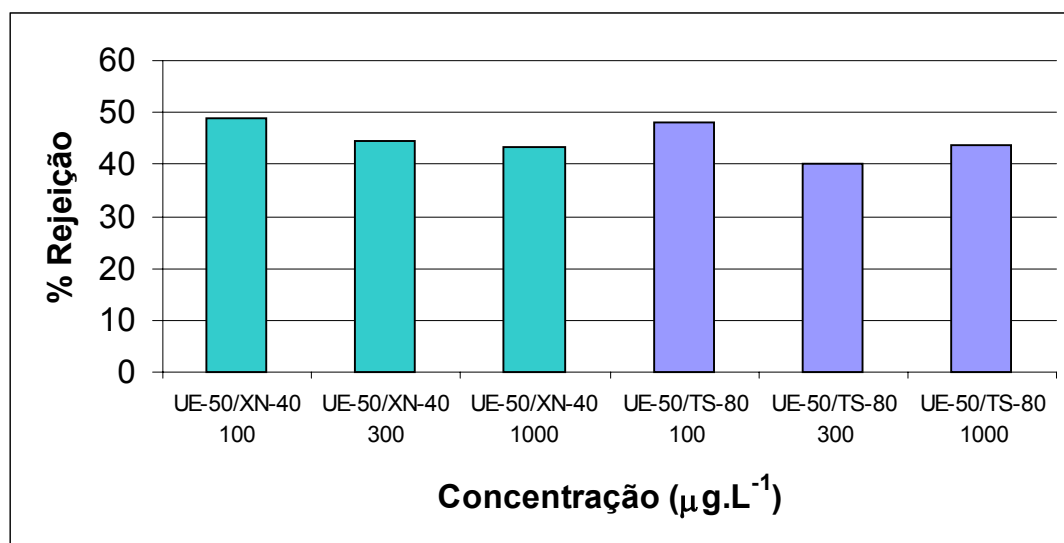
A percentagem de rejeição do TCE na filtração em função do tipo de membrana e da concentração está apresentada na figura 5.5.



**Figura 5.5** Rejeição do TCE na filtração por membranas

A membrana que mais rejeitou o tricloroetileno nos testes hidrodinâmicos foi a UE-50 (28,43%), seguida da XN-40 (23,87%) e TS-80 (21,42%) todos valores médios. Na tabela A2.3 do anexo A2 tem-se os resultados dos testes de filtração para rejeição do tricloroetileno nas membranas de ultra e nanofiltração.

Utilizando as membranas UE-50/XN-40 para o TCE, a rejeição média foi de 45,60% e para as membranas UE-50/TS-80 foi de 43,92%, ilustrado na figura 5.6.

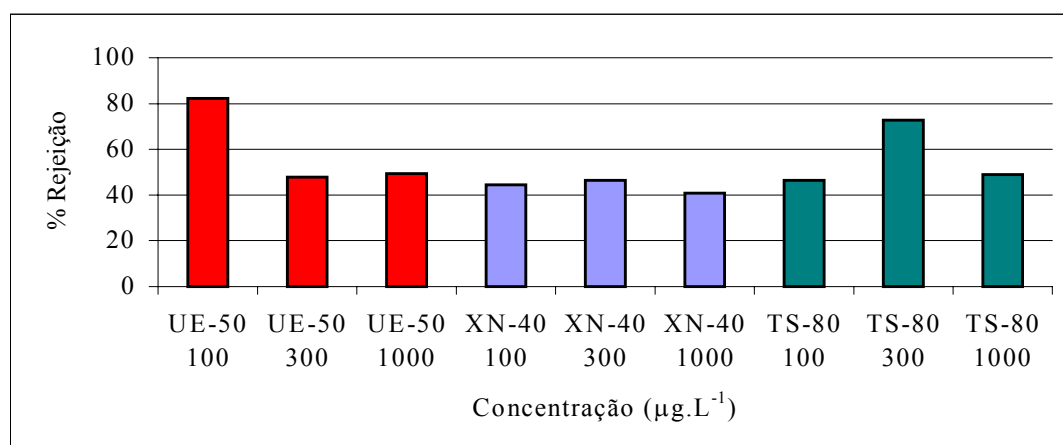


**Figura 5.6** Rejeição do TCE nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.

A constante de partição do octanol-água para o tricloroetileno é de 263, portanto maior do que a do carbofurano, e sua rejeição pelas membranas em todas concentrações estudadas, foi sempre maior do que a do carbofurano.

#### 5.2.4. Metil Paration

A percentagem de rejeição do metil paration na filtração em função do tipo de membrana e da concentração estão apresentados na figura 5.7.

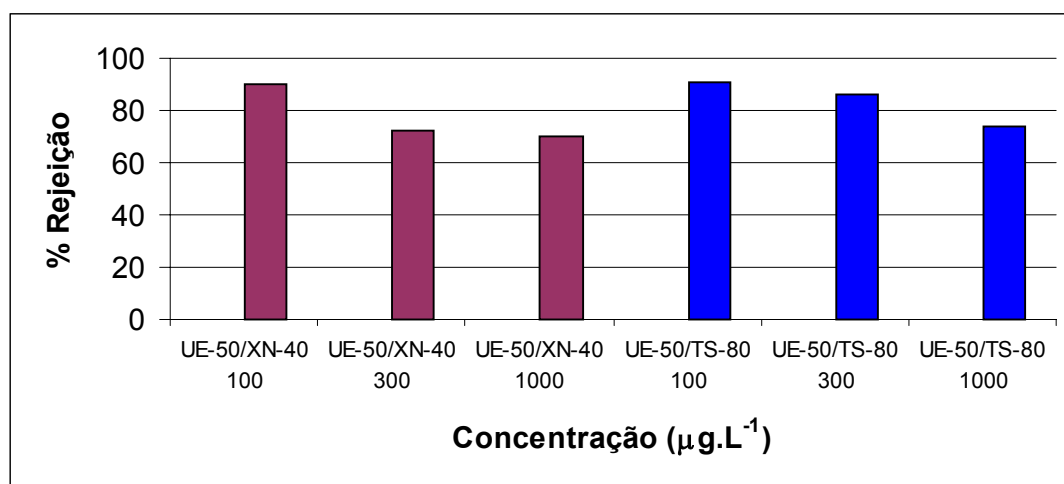


**Figura 5.7** Rejeição do Metil Paration na filtração por membranas

A rejeição do metil paration pela membrana UE-50 foi de 59,82%; na membrana XN-40 foi de 43,96% e na TS-80 foi de 56,12%, como valores médios.

Na tabela A2.4 do anexo A2 tem-se os resultados dos testes de filtração para rejeição do metil paration nas membranas de ultra e nanofiltração.

Valores médios de rejeição para o metil paration utilizando o sistema combinado de UE-50/XN-40 foi de 77,44% e para as membranas UE-50/TS-80 foi de 83,51%, conforme ilustrado na figura 5.8.



**Figura 5.8** Rejeição do metil paration nos testes de filtração no sistema conjugado de ultra e nanofiltração.

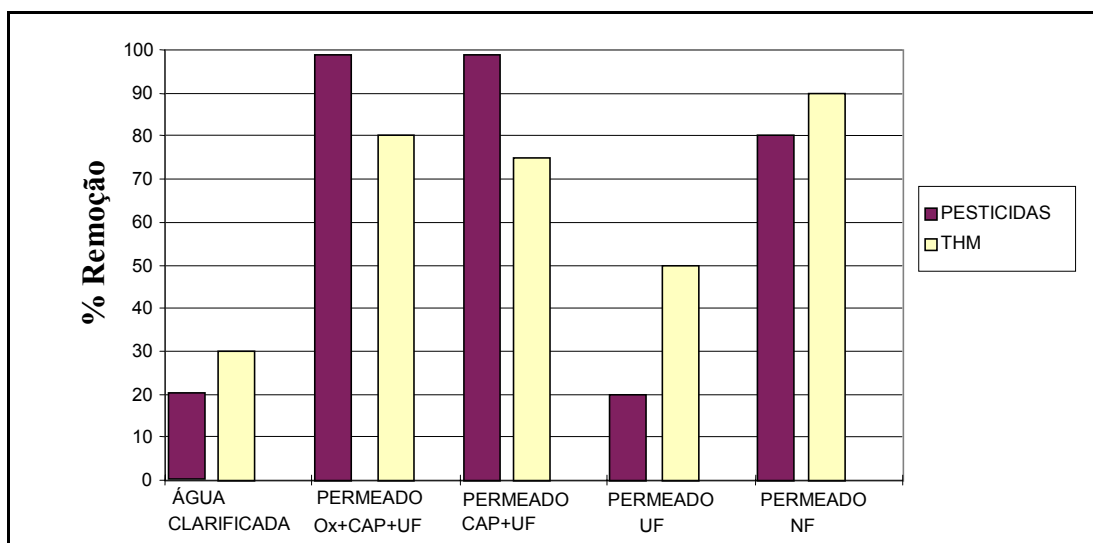
O coeficiente de partição octanol-água para o metil paration é de 724, maior do que o tricloroetileno, e portanto muito mais hidrofóbico do que o tricloroetileno. Em todos os testes estudados, o metil paration foi o composto mais rejeitado pelas membranas em todos os testes, tanto hidrostáticos como hidrodinâmicos.

O composto orgânico naftaleno possuindo o coeficiente octanol-água muito maior do que o metil paration, não foi o composto mais rejeitado na filtração, o que deve ser devido a sua geometria pelicular, possuindo uma estrutura planar e com aromaticidade muito maior por possuir anéis benzênicos fundidos.

De todas as membranas utilizadas neste estudo, a membrana de polisulfona UE-50 foi a que produziu uma melhor eficiência na rejeição para naftaleno, tricloroetileno e metil paration. A membrana de poliamida-uréia-TS-80 teve uma melhor rejeição que a membrana de poliamida XN-40 para o composto metil paration e a membrana XN-40 teve uma rejeição melhor que a TS-80 para o tricloroetileno. A rejeição do carbofurano foi a menor de todos os compostos estudados independente da membrana. Foram realizados tratamentos estatísticos para avaliar-se o efeito da concentração inicial possui efeitos significativos na rejeição pelas membranas. Para todos os testes "t-Student" efetuados com um nível de significância de 5%, a concentração inicial não teve efeitos significativos na rejeição dos compostos.

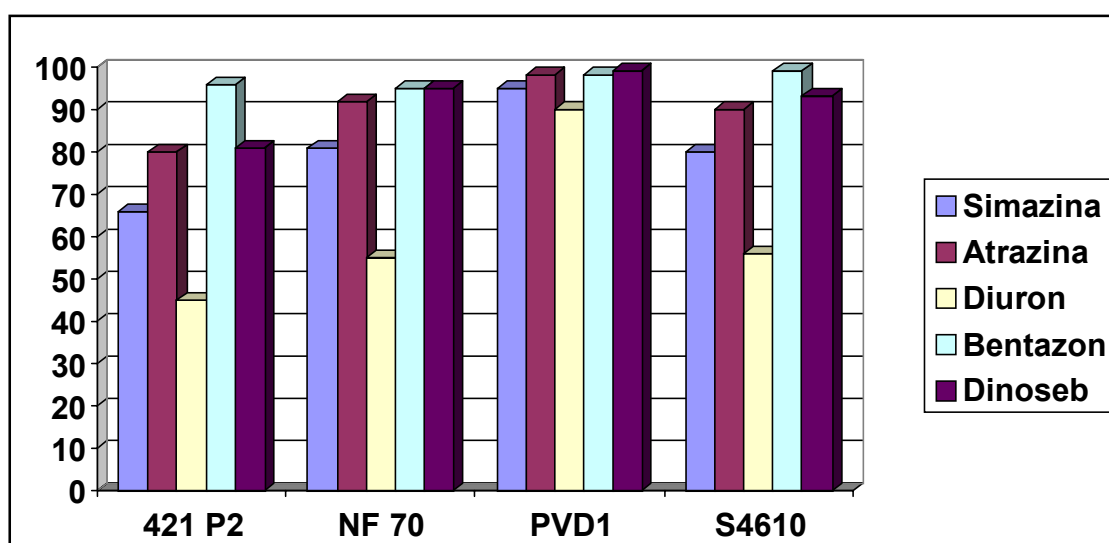
Pelos dados levantados, verifica-se neste trabalho, e para os compostos aqui analisados que somente a filtração com membranas ainda não assegura uma qualidade da água para atender ao padrão de potabilidade para consumo humano nacional, havendo sim a necessidade de pré-tratamento da água, ao contrário do que alguns trabalhos da literatura tentam induzir.

Anselme *et al.*, (1994) fizeram uma comparação entre os diferentes processos de membranas de ultra e nanofiltração aplicadas em águas superficiais clarificadas. Na Figura 5.9 é mostrada a remoção de THM (trihalometanos), e alguns pesticidas (simazina, atrazina, diuron, bentazon e dinosob), quantificados como carbono orgânico total (COT), mostrando que processos de tratamento por membranas aplicados após a clarificação, (oxidação + CAP + UF) e a nanofiltração fornecem uma água de alta qualidade.



**Figura 5.9** Remoção de matéria orgânica por processo de UF e NF (Fonte: Anselme *et al.*, 1994)

A figura 5.10 apresenta a percentagem de rejeição de alguns pesticidas, utilizando membranas comerciais de poliamida, analisados como carbono orgânico total (COT) (Anselme *et al.*, 1994).



**Figura 5.10** Remoção de alguns pesticidas, utilizando várias membranas comerciais de poliamida (Anselme, *et al.*, 1994)

Comparando os dados obtidos neste estudo com os trabalhos de van der Brugen *et al.*, 1999 e de Kiso *et al.*, 2001, mostrado na figura 3.2, observa-se que para compostos orgânicos com peso molecular menor que 600 Da, não existe uma correlação direta da rejeição dos compostos pelas membranas com o peso molecular,

mostrando que o tipo de material polimérico influencia na rejeição de compostos orgânicos específicos. Isto também pode ser observado na figura 5.10 onde todas as membranas são de poliamida. Daí a necessidade de uma melhor caracterização dos polímeros formadores dos filmes das membranas, principalmente da sua polidispersividade e de seu peso molecular médio.

Pela necessidade de pré-tratamento, a seguir serão apresentados os procedimentos para a remoção do carbofurano utilizando o oxidante hipoclorito de sódio.

### **5.3. Testes de Pré-tratamento para Remoção de Carbofurano**

Foram realizados testes de pré-tratamento de oxidação do carbofurano com o oxidante hipoclorito de sódio, a fim de avaliar as melhores condições de remoção do carbofurano e testes de filtração por membranas a fim de avaliar a remoção dos subprodutos pelas mesmas.

#### **5.3.1 Oxidação nos Testes Hidrostáticos**

Na tabela 5.3. estão os dados de oxidação considerando um experimento fatorial fracionado incompleto  $3^3$ , tipo cubo de face centrada. Pela análise estatística observou-se que a maior oxidação do carbofurano foi a pH 8, concentração de oxidante  $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$  e concentração do carbofurano de  $300 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , obtendo-se uma relação oxidante/carbofurano de 3,7. A maior remoção na oxidação, para pH 8 e na concentração de  $1000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , foi para a relação de oxidante/concentração de carbofurano igual a 2. Esta foi a condição de oxidação utilizados para os testes de filtração com o oxidante, a fim de avaliar a rejeição dos subprodutos pelas membranas.

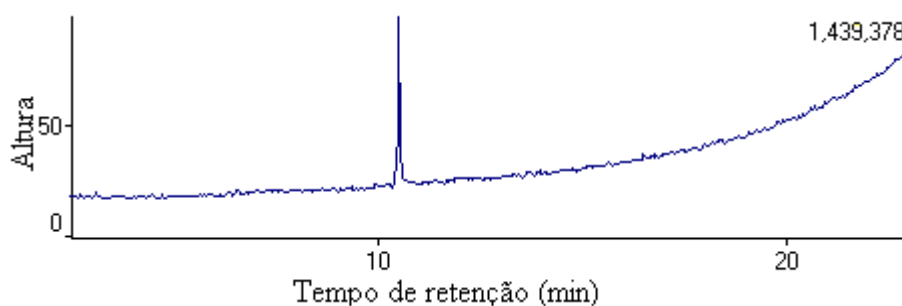
**Tabela 5.3** Percentagem de oxidação com hipoclorito de sódio. Testes Hidrostático.

[oxidante] [carbofurano]	Concentração do carbofurano ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	pH		
		6	7	8
5	100	11,51		57,05
11			47,46	
20		46,12		51,27
1,7	300		53,18	
3,7		71,17	55,82	79,31
6,7			71,36	
0,5	1000	54,59		58,12
1,1			55,13	
2,0		62,11		72,77

### 5.3.2. Testes de Filtração com Membranas após Oxidação

Para os testes de oxidação para a filtração utilizou-se a concentração de carbofurano de  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$  com concentração de hipoclorito de sódio de  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 8. Os testes foram realizados nas mesmas condições hidrodinâmicas de filtração anteriores, temperatura  $25^\circ\text{C}$ , pressão  $4,0 \text{ atm}$  e taxa de aplicação de  $13,16 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

A figura 5.11 mostra o cromatograma do padrão carbofurano no solvente diclorometano. Obteve-se um único pico com tempo de retenção (TR) em 10,52. Pelo cromatograma da figura 5.11 observa-se que o carbofurano, utilizado em todos os testes deste estudo, tem alto grau de pureza, pois a linha de base não apresenta outros picos.

**Figura 5.11.** Cromatograma do padrão Carbofurano em solvente diclorometano

A figura 5.12 mostra o espectrograma do CG-MS do carbofurano em água ultra pura, ilustrando a hidrólise do carbofurano (branco).

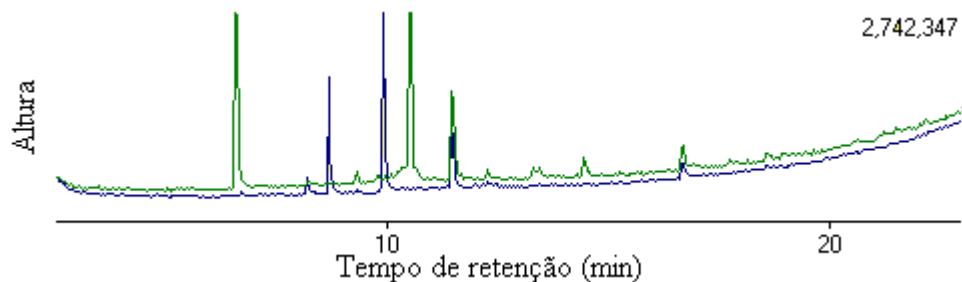




**Figura 5.12.** Cromatograma da solução de carbofurano em água (Branco)

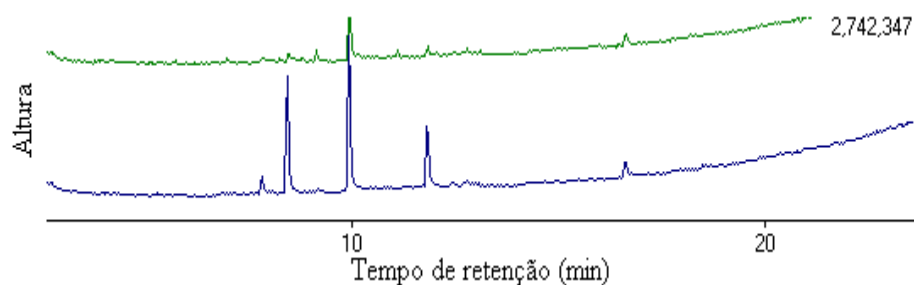
No espectro da figura 5.12, quatro picos principais foram identificados através da biblioteca Nist62, contida no aparelho da Shimadzu, com cerca de 65000 compostos. O pico 1 com TR de 6,6 min foi identificado como sendo o carbofurano fenol (7-benzofuranol, 2,3-dihidro-2-2,dimetil - figura 3.6), com uma percentagem de 26,51% do total dos picos identificados. O pico 2, no TR de 10,53 min com 61,51% do total dos compostos identificados é o carbofurano. E os picos em 11,50 min e 11,55 min foram identificados, com 8,15% e 3,83% de abundância respectivamente, como formas de ftalatos, contaminação muito comum em análises de traços. A figura 5.12 ilustra que o carbofurano foi hidrolisado em 26,51%.

Na figura 5.13 estão representados os cromatogramas do carbofurano no tempo inicial (cromatograma superior) e no tempo 4 horas de oxidação (cromatograma inferior), mostrando a formação dos sub-produtos da reação de oxidação com o hipoclorito de sódio.



**Figura 5.13** Comparação dos cromatogramas na oxidação do carbofurano no tempo 4 horas de oxidação. Teste Hidrostático.

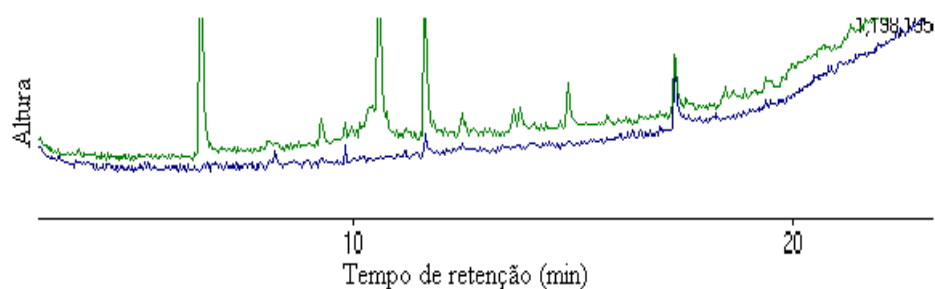
Para analisar a remoção de sub-produtos pelas membranas, foram considerados os picos mais significativos dos espectros de massas antes e após a filtração pelas membranas. A figura 5.14 ilustra os dois cromatogramas para uma melhor visualização da remoção pela UE-50 nos testes hidrodinâmicos, dos sub-produtos da oxidação.



**Figura 5.14.** Comparação entre os cromatogramas do carbofurano oxidado e a remoção dos compostos pela membrana UE-50

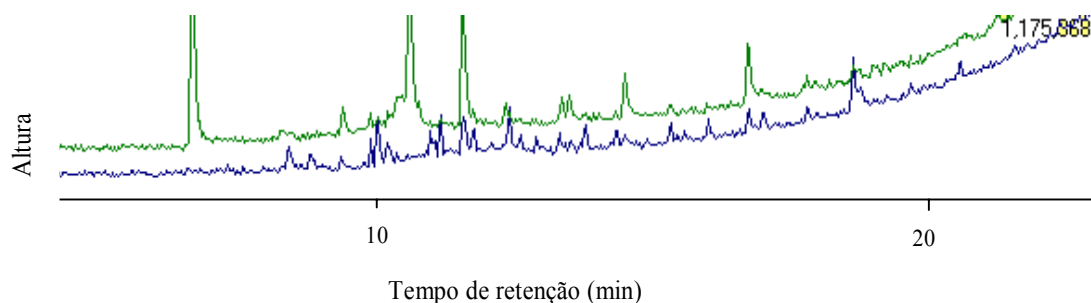
A linha azul na figura 5.14 representa água desinfetada (oxidada) antes da filtração e a linha verde, o que restou após a filtração. Verifica-se que a membrana de ultrafiltração tem bom grau de rejeição para os sub-produtos e que algum carbofurano pode ainda passar através da mesma. Se todo o carbofurano tivesse sido hidrolizado ou oxidado, a membrana reteria maior grau de parcela dos sub-produtos.

A comparação da rejeição dos compostos pela membrana XN-40 na filtração estão mostrados na figura 5.15.



**Figura 5.15.** Rejeição dos compostos pela membrana XN-40. Espectro superior (solução inicial), espectro inferior: solução após a membrana. Teste Hidrodinâmico.

A comparação da rejeição dos compostos pela membrana TS-80 no teste de filtração pode ser visto na figura 5.16.



**Figura 5.16.** Rejeição dos compostos na membrana TS-80 após membrana (espectro inferior) em relação ao espectro da solução inicial de filtração (espectro superior). Teste Hidrodinâmico.

A tabela 5.4 sintetiza os principais resultados referente a rejeição do carbofurano e dos sub-produtos de oxidação com o hipoclorito de sódio para as três membranas. Analisando-se o espectrograma de massas observou-se a formação de dois sub-produtos: um no tempo de retenção em 8,7 min e outro em 9,9 min. O carbofurano utilizado tem tempo de retenção em 10,5 min e o carbofurano hidrolizado em 6,6 min, identificado como 7-benzofuranol,2-3-dihidro(2-2,dimetil).

**Tabela 5.4** Rejeição do carbofurano, carbofurano hidrolizado e dos sub-produtos de oxidação pelas membranas TS-80, UE-50 e XN-40

Tr (min)	Composto	% Rejeição		
		UE-50	XN-40	TS-80
6,6	carbofurano hidrolizado	98,19	99,53	96,16
8,7	sub-produto oxidado	88,35	47,85	22,90
9,9	sub-produto oxidado	56,71	92,80	68,95
10,5	carbofurano	98,58	99,33	99,36

O pico em 8,7 min foi identificado como provável composto o dibenzofurano, 2-metoxi e o pico em 6,603 como sendo o 7-benzofuranol,2,3-dihidro-2,2 dimetil.

Sem a estrutura molecular dos dois principais sub-produtos formados na oxidação do carbofurano, fica impossível determinar parâmetros de volume molecular, momento dipolar e área superficial, a fim de correlacionar esses parâmetros com a rejeição dos sub-produtos pelas membranas.

#### **5.4 Verificação do Envelhecimento das Membranas por Contato com o Contaminante**

Todas as membranas de nanofiltração utilizadas neste estudo foram submetidas a análises de MFA, para cada composto estudado e cada tipo de teste: adsorção, filtração, imersão por três meses e imersão por seis meses, a fim de avaliar o comportamento da rugosidade e da porosidade com uso. Foram utilizadas áreas de varredura de 500 nm x 500 nm e de 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  para determinação do diâmetro médio dos poros e da rugosidade das membranas de nanofiltração. As imagens de microscopia de força atômica dos testes realizados estão no anexo A3.

A seguir serão apresentadas algumas imagens das membranas vista de topo, e imagens 3D com área de varredura de 500 nm x 500 nm, 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$  ou 4  $\mu\text{m}$  x 4  $\mu\text{m}$ , indicado nas figuras. As figuras 5.17 e 5.18 mostram as imagens das membranas XN-40 e TS-80 de forma natural (controle), respectivamente. Na figura 5.19 estão as imagens de MFA da membrana TS-80 utilizada no teste de filtração com o carbofurano na concentração de 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Na figura 5.20 estão as imagens da membrana XN-40 para o metil paration, com concentração de 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para os testes de imersão por 3 meses e finalmente na figura 5.21 estão as imagens de MFA para a membrana XN-40 para o tricloroetileno na concentração de 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  nos testes de imersão por seis meses.

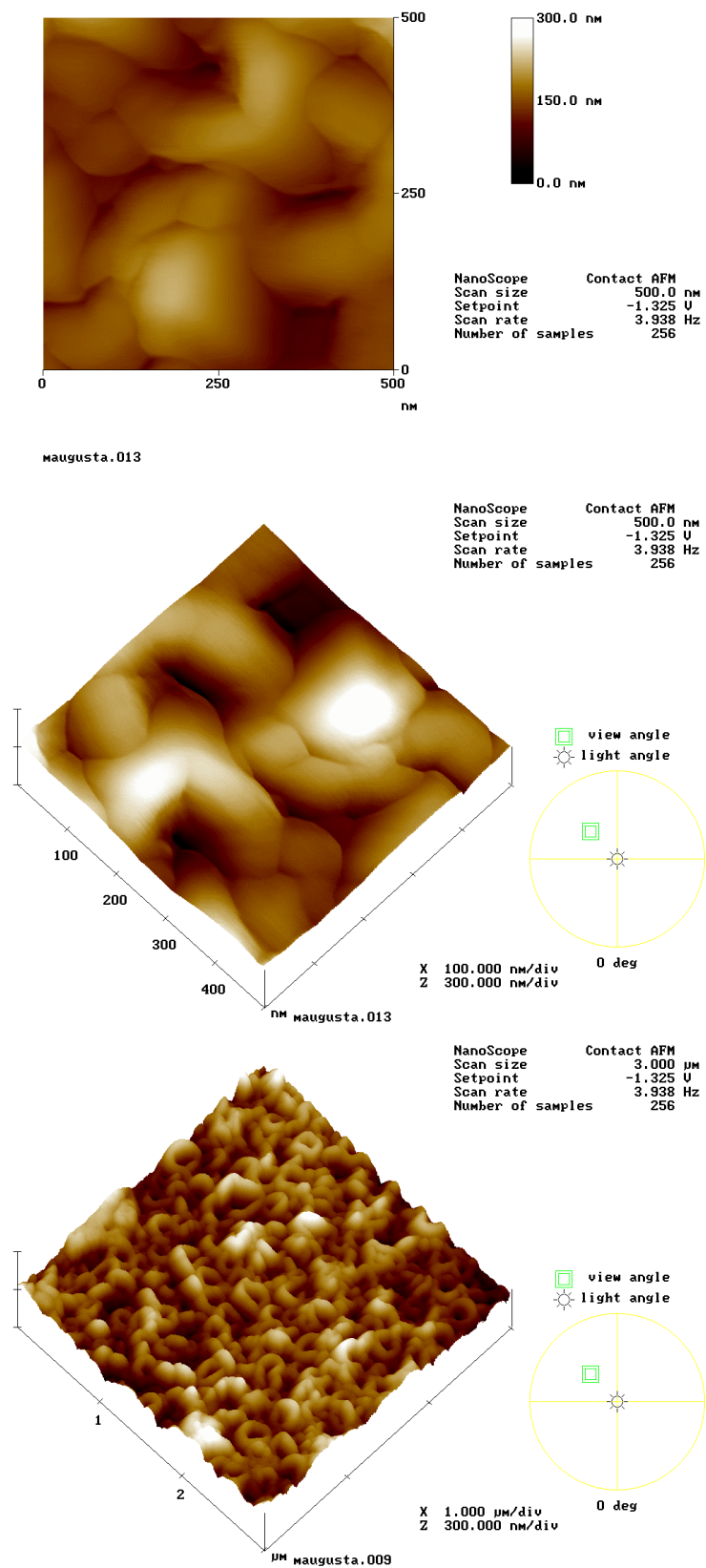


Figura 5.17 Imagens de MFA da membrana XN-40.

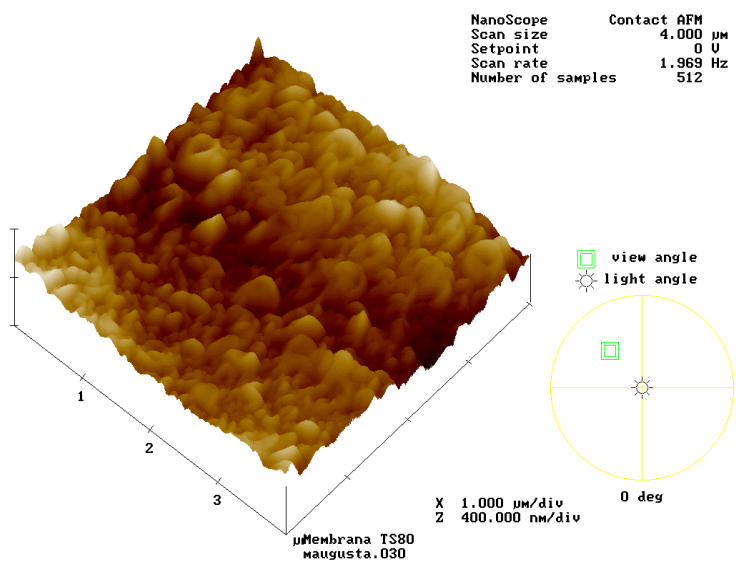
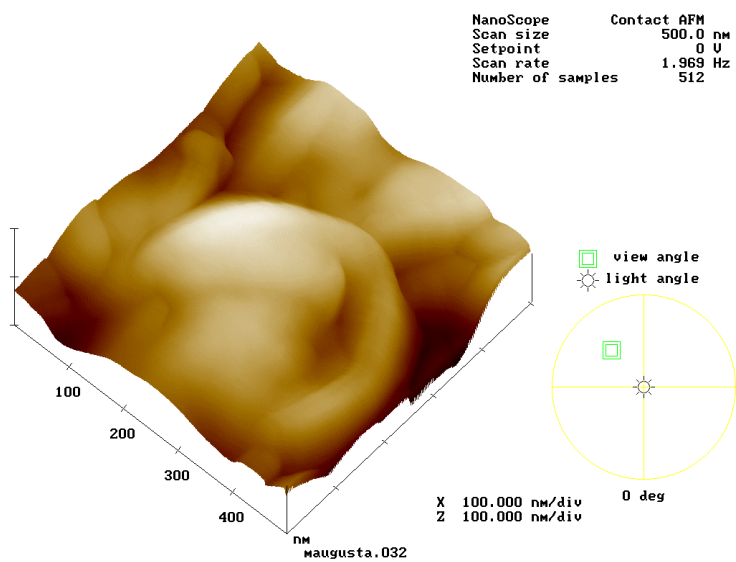
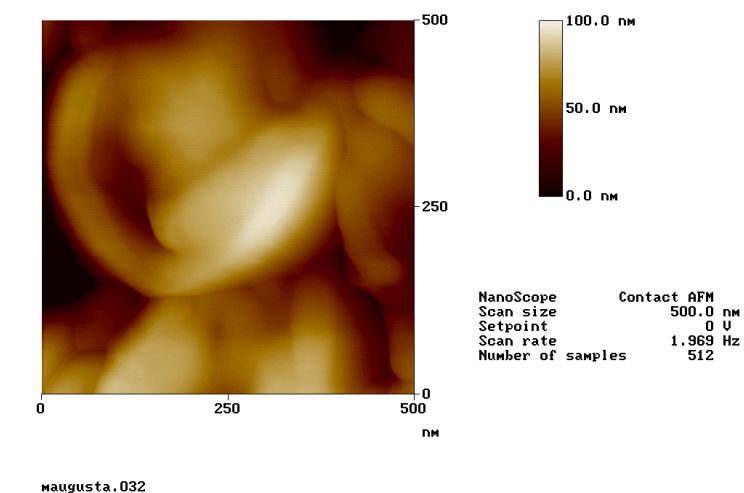
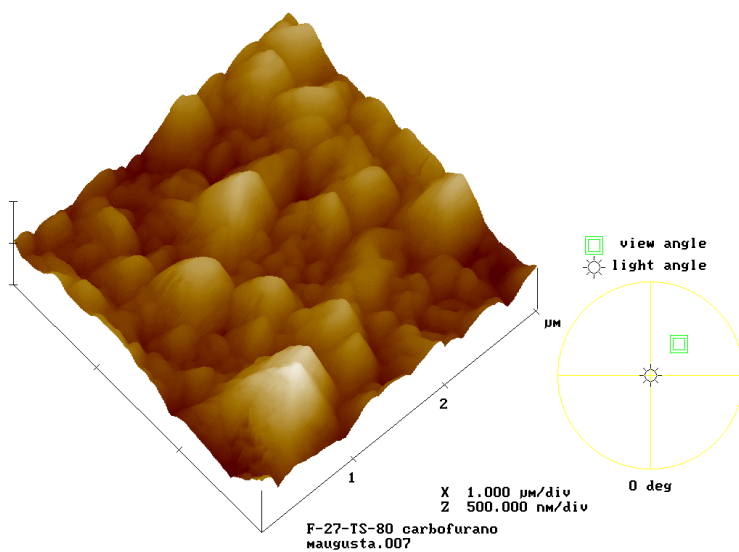
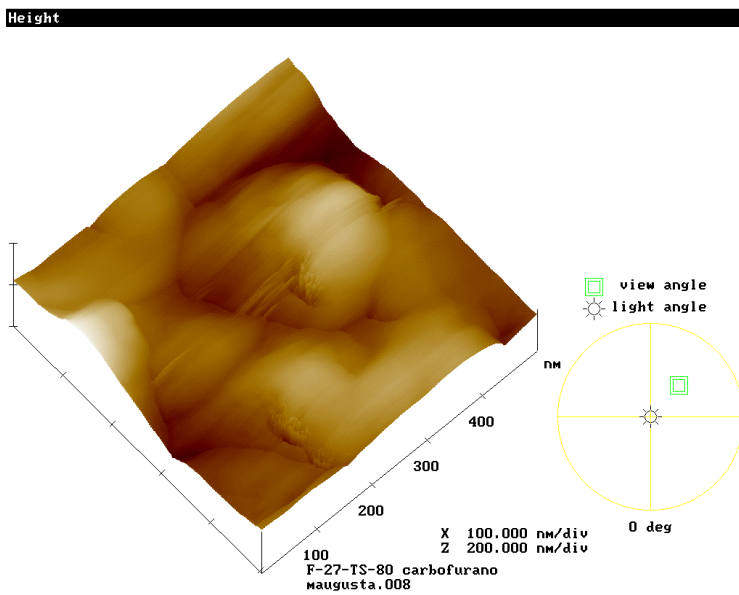
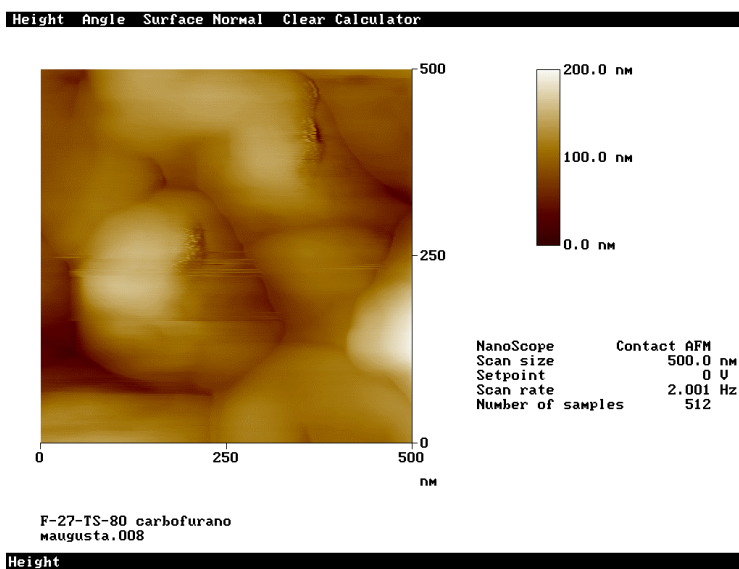
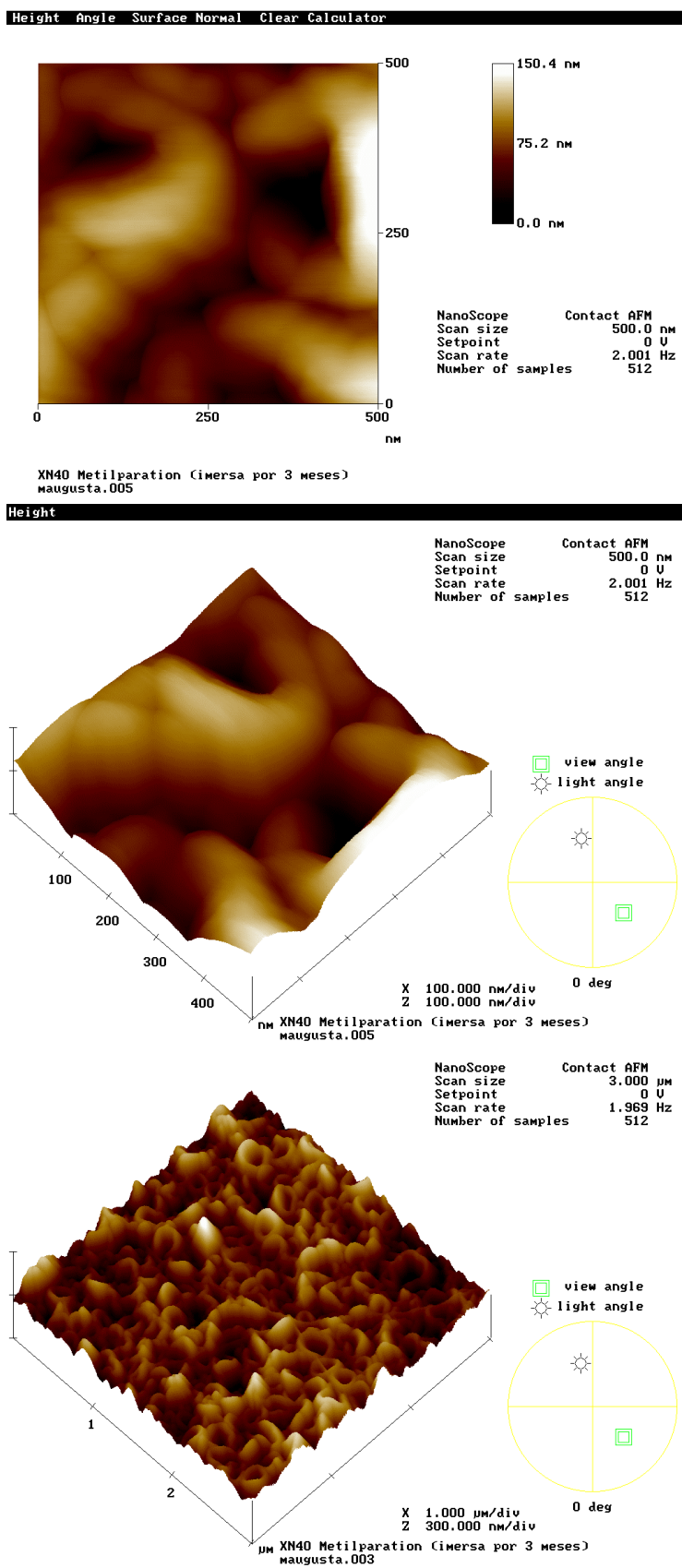


Figura 5.18 Imagens de MFA da membrana TS-80.

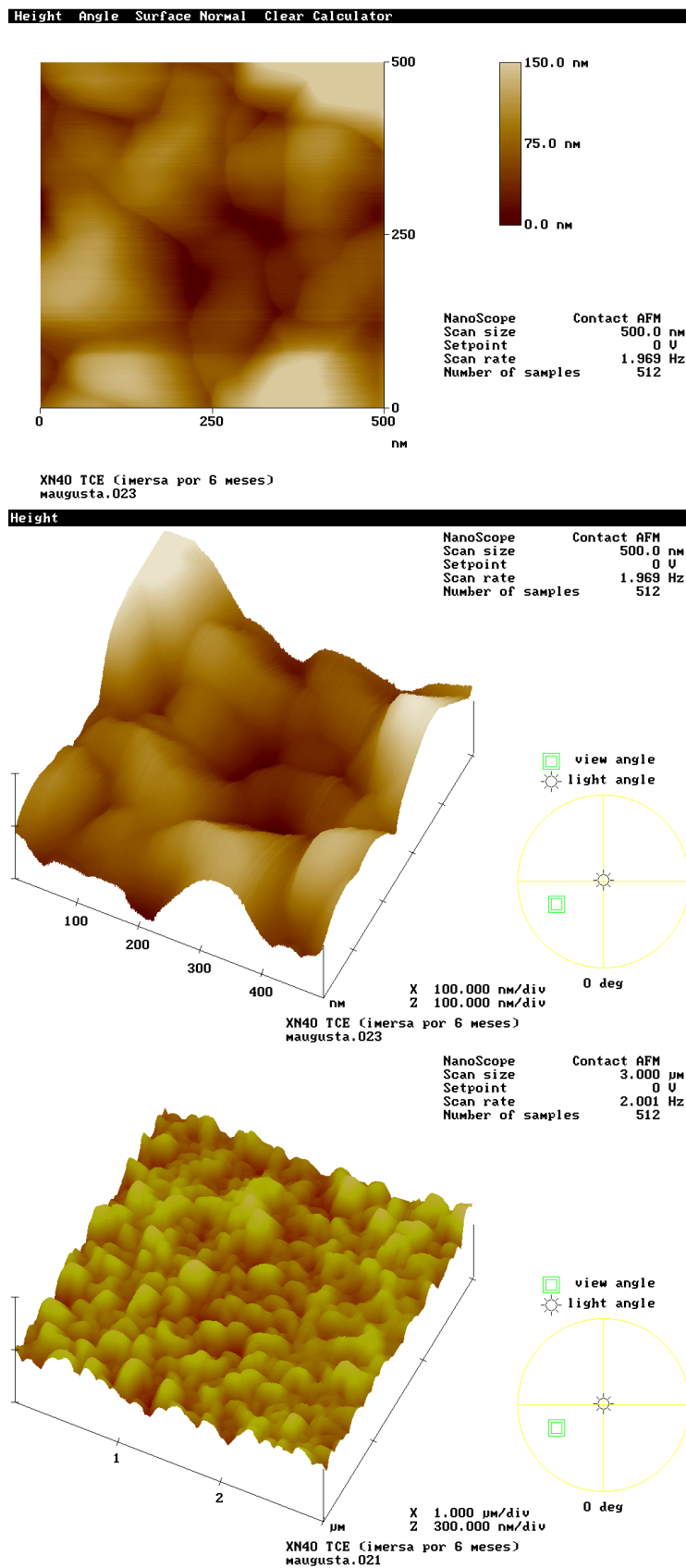


**Figura 5.19** Imagens de MFA da membrana TS-80 após o teste de filtração para o carbofurano



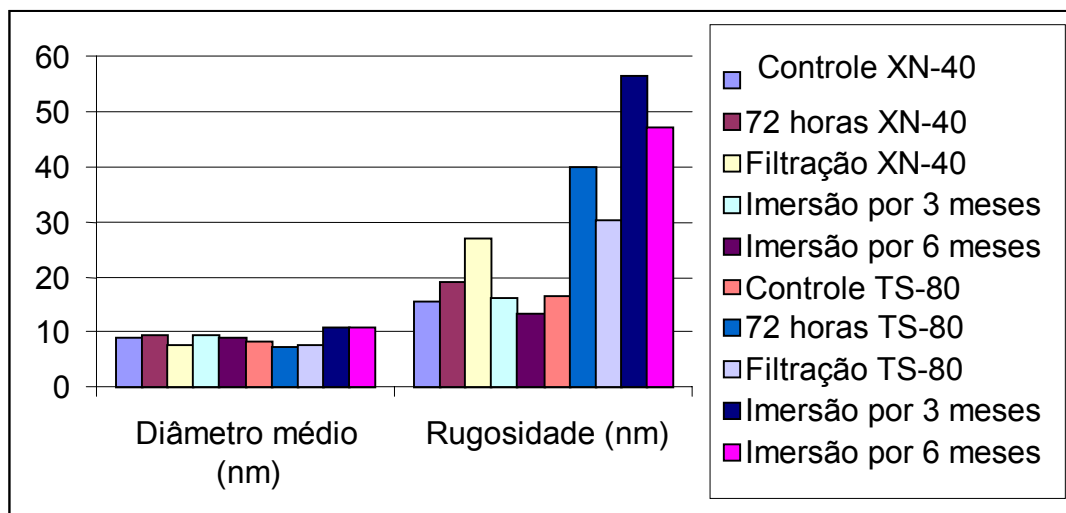
**Figura 5.20** Imagens de MFA da membrana XN-40 após o teste de imersão de 3 meses para o metil paration





**Figura 5.21** Imagens de MFA da membrana XN-40 após o teste de imersão de 6 meses para o tricloroetileno

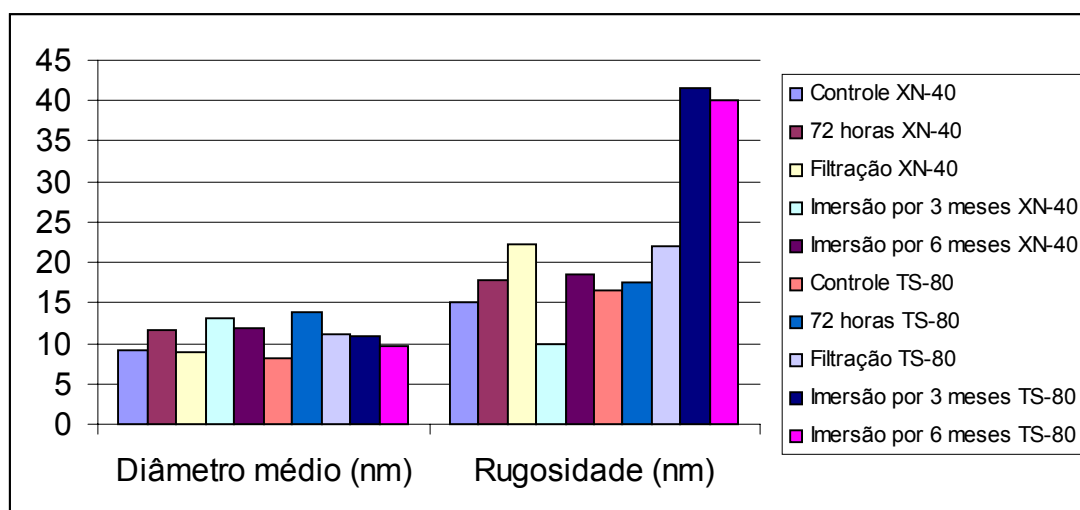
Na figura 5.22 estão apresentados dados de rugosidade e diâmetro médio para as membranas tratadas com naftaleno em vários testes.



**Figura 5.22** Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com naftaleno nos testes estáticos.

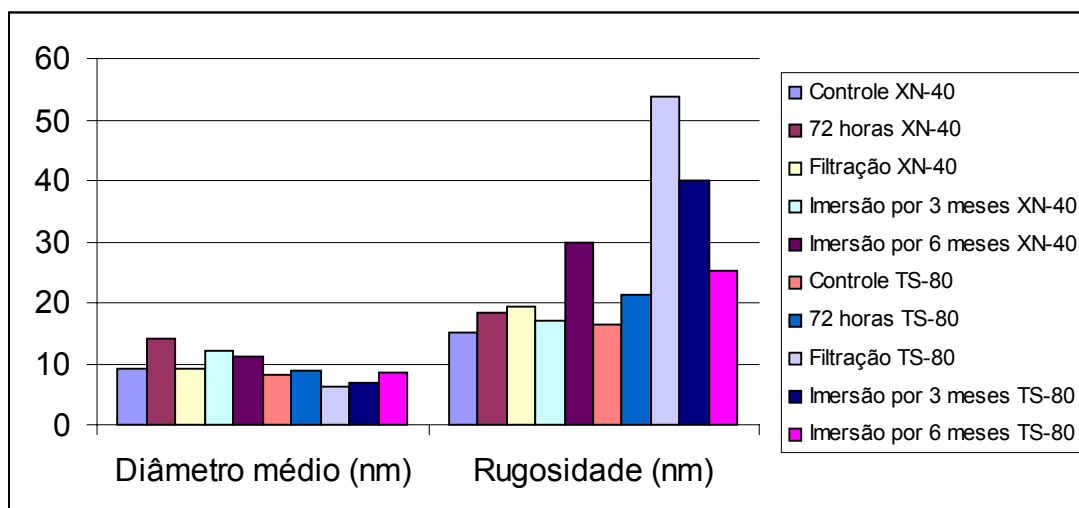
Observa-se que houve aumento da rugosidade para a membrana XN-40 no teste de filtração, mas o maior aumento foi para a membrana TS-80 em imersão por três meses, sendo que para imersão por seis meses a rugosidade diminuiu, mostrando que a membrana de poliamida-uréia sofreu alterações mais acentuadas do que a membrana de poliamida.

A figura 5.23 apresenta dados de diâmetro médio e a rugosidade das membranas de nanofiltração nos testes utilizando o composto orgânico carbofurano. Observa-se que o diâmetro das membranas é ligeiramente maior, quando comparado com o naftaleno, e a rugosidade das membranas também se comporta de maneira semelhante ao teste do naftaleno.



**Figura 5.23** Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com carbofurano nos testes estáticos.

A figura 5.24 exibe valores de diâmetro médio e rugosidade para o tricloroetileno, para todos os testes executados.

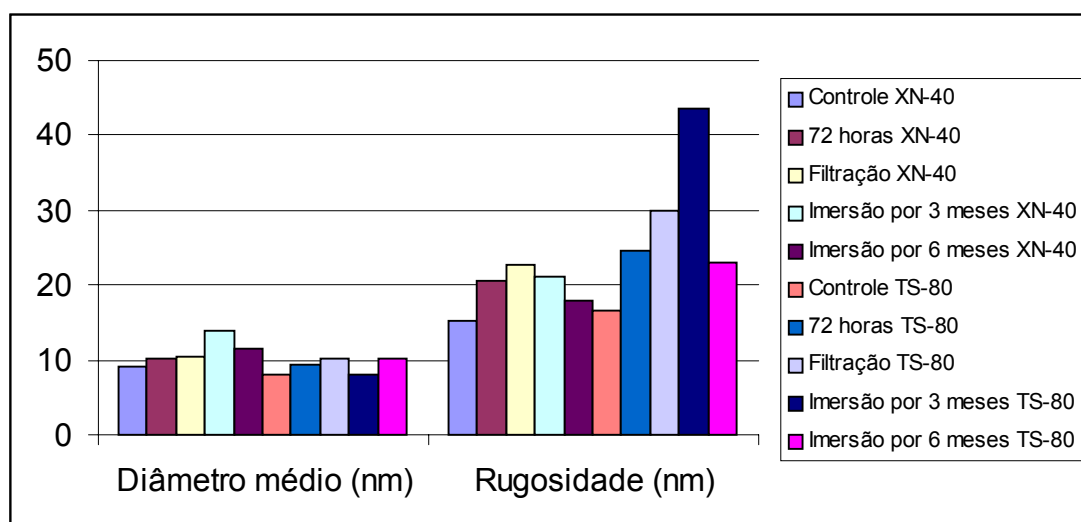


**Figura 5.24.** Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com tricloroetileno nos testes estáticos.

Para o teste de filtração do TCE utilizando a membrana XN-40 a rejeição média foi de 23,84%, e para a TS-80 foi de 21,42%. Observa-se pela figura 5.24 que o diâmetro médio da membrana de poliamida-uréia foi menor do que a membrana de

poliamida, porém neste mesmo teste, a rugosidade da TS-80 foi a que mais aumentou.

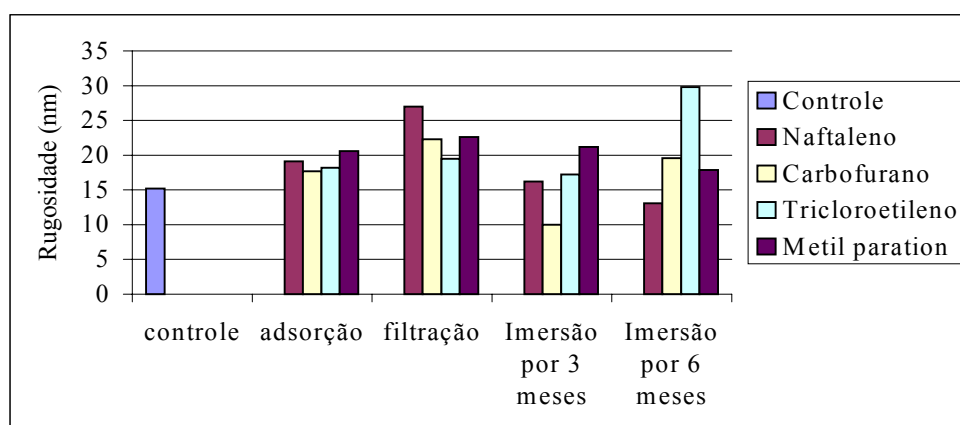
A figura 5.25 ilustra a variação da rugosidade e do diâmetro das membranas, nos testes para o metil paration.



**Figura 5.25** Diâmetro médio e rugosidade para as membranas tratadas com metil paration nos testes estáticos.

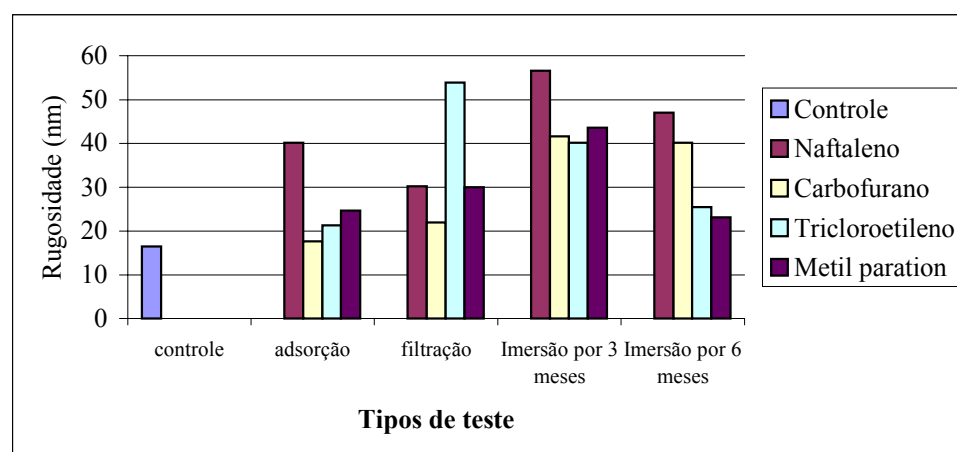
Comparando a figura 5.25 para o composto metil paration, composto mais rejeitado pelas membrana, com a figura 5.23 do composto carbofurano, menos rejeitado, observamos que alterações significativas, são apresentados nos dados de rugosidade, principalmente nos testes de imersão de 3 e de 6 meses, podendo estar havendo interação do composto com a superfície da membrana com o tempo. Mesmo nos testes de filtração, com pressão exercida diretamente sobre a superfície da membrana, não houveram alterações tão altas na rugosidade, quanto aos testes de imersão.

Uma comparação do efeito da filtração hidrodinâmica através da variação da rugosidade das membranas de nanofiltração XN-40, em medidas realizadas com uma área de varredura de 500 nm x 500 nm, com testes de adsorção de 3 e 6 meses, é apresentada na figura 5.26.



**Figura 5.26** Rugosidade das membranas XN-40 nos testes em estudo por MFA.

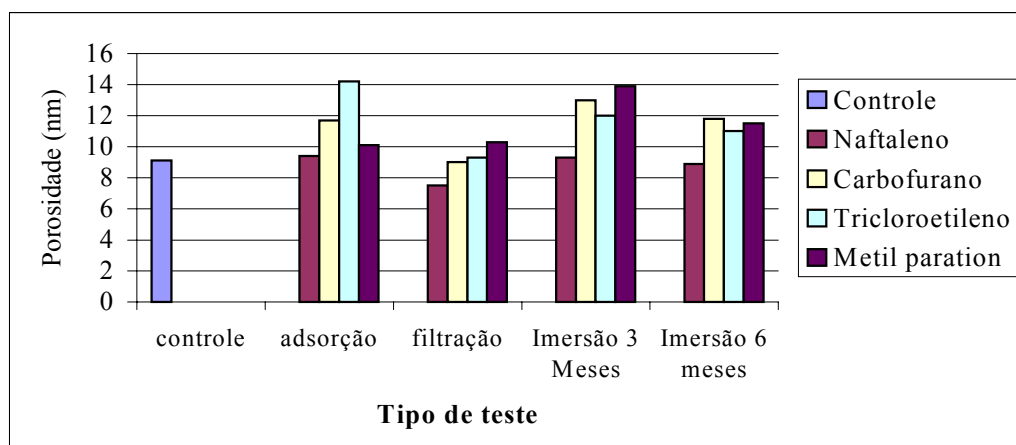
A figura 5.27 mostra a rugosidade das membranas de nanofiltração TS-80, medida em imagem obtida com área de varredura de 500 nm x 500 nm nas condições de teste.



**Figura 5.27** Rugosidade das membranas TS-80 nos testes em estudo por MFA.

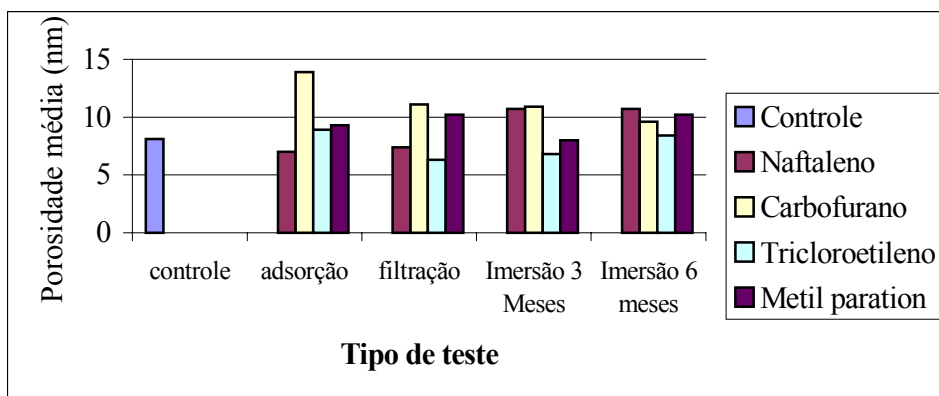
Observa-se claramente que a membrana TS-80 tem rugosidade maior que a da membrana XN-40. O polímero poliamida-uréia da membrana TS-80 sofreu maiores alterações em sua morfologia do que as membranas de poliamida, mostrando que interações compostos orgânicos e a superfície das membranas são fatores significantes na rejeição dos orgânicos pelas mesmas.

A figura 5.28 mostra o diâmetro médio das membranas XN-40 medidas em imagens de MFA obtidas com área de varredura de 500 nm x 500 nm, testada após usos e tempos semelhantes às membranas anteriores.



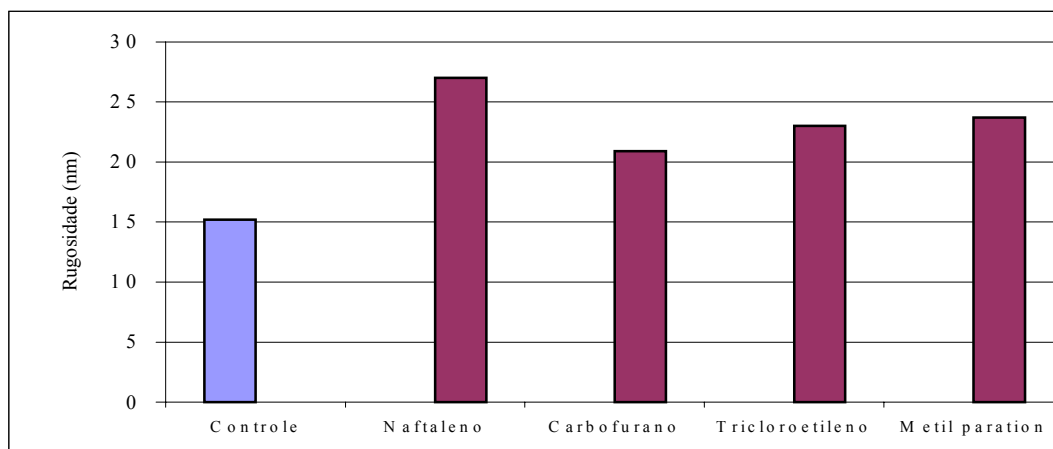
**Figura 5.28** Diâmetro médio dos poros das membranas XN-40 medidas em imagens de MFA obtidas com área de varredura de 500 nm x 500 nm.

A figura 5.29 mostra o diâmetro médio das membranas TS-80 medidas em imagens de MFA obtidas com área de varredura de 500 nm x 500 nm, empregadas na adsorção, na filtração, e na imersão hidrostática por 3 e 6 meses. Como discutido anteriormente (seção 5.1), só o diâmetro não é uma medida absoluta para analisar a rejeição dos compostos orgânicos pelas membranas.



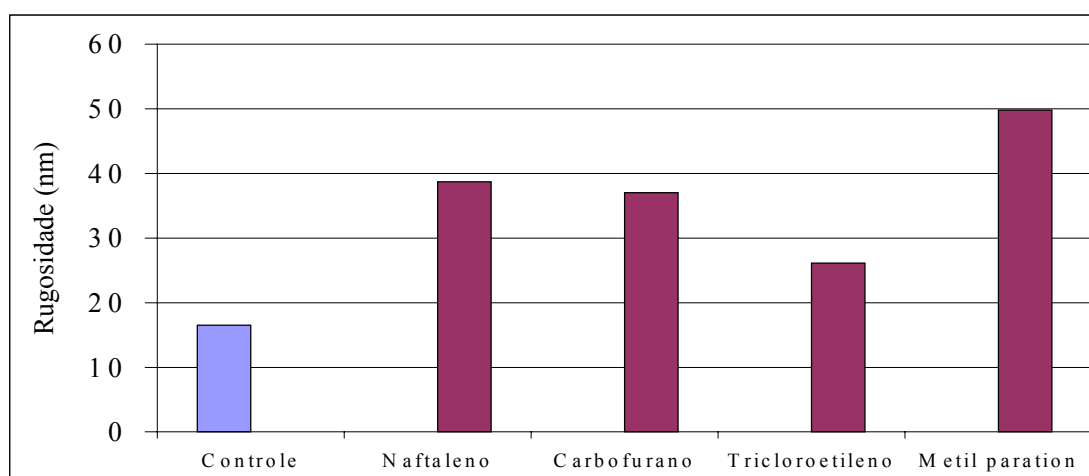
**Figura 5.29** Diâmetro médio dos poros das membranas TS-80 medidas em imagens de MFA obtidas com área de varredura de 500 nm x 500 nm.

Foram comparadas as rugosidades das membranas XN-40 com as membranas utilizadas nos testes de filtração. A figura 5.30 mostra as variações nas rugosidades medida em imagens de MFA obtidas com área de varredura de 500 nm x 500 nm, para as membranas XN-40 e do controle, nos testes de filtração com os compostos orgânicos. Na filtração houve ação da pressão sobre as membranas. No controle, 72 horas, 3 meses e 6 meses, os testes foram isotérmicos e isobáricos.



**Figura 5.30** Comparação da rugosidade da membrana XN-40 na filtração para os vários compostos orgânicos por MFA.

A figura 5.31 mostra as variações nas rugosidades em área de varredura de 500 nm x 500 nm, para as membranas TS-80 e do controle nos testes de filtração para os compostos orgânicos com a membrana controle.



**Figura 5.31** Comparação da rugosidade das membranas TS-80 nos testes de filtração para os compostos orgânicos por MFA.

Pelos dados apresentados pelas imagens de MFA das membranas, observou-se que a rugosidade da membrana TS-80 é maior do que a da XN-40, independente da área de varredura realizada nas medidas. A porosidade da membrana XN-40 aumentou 42,86% quando imersa por 3 meses e, a da membrana TS-80, aumentou 34,57%. A rugosidade das membranas XN-40 e TS-80 nos testes de imersão por 3 meses aumentou em 5,37% e 291% respectivamente. Nos testes de imersão em 6 meses o aumento do diâmetro das membranas XN-40 e TS-80 foi de 29,67% e

18,52% respectivamente, enquanto que a rugosidade aumentou em 25,27% e 155% para as membranas XN-40 e TS-80 respectivamente. O que pode ter causado aumento da porosidade nas membranas imersas em soluções com concentração de  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ , durante seis meses, foram as interações dos compostos orgânicos nos tecidos das membranas. Foi visto e discutido anteriormente que nos testes hidrostáticos de curta duração, houve adsorção dos compostos orgânicos nas superfícies das membranas, seguindo uma tendência de adsorção de acordo com seus respectivos coeficientes de partição octanol-água, propriedade termodinâmica que relaciona o grau de hidrofobicidade da molécula orgânica. Sendo as membranas poliméricas altamente hidrofóbicas, tendem a adsorver mais, compostos mais hidrofóbicos.



## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este estudo avaliou a eficiência de rejeição de quatro tipos de compostos orgânicos, em três concentrações, 100, 300 e 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , em água sintética, ultrapura, através de um sistema de filtração tipo "dead-end" utilizando uma membrana de ultrafiltração, UE-50, de polisulfona, e duas membranas de nanofiltração: de poliamida, XN-40 e de poliamida-uréia TS-80. Os compostos ensaiados foram naftaleno, metil paration, tricloroetileno e carbofurano.

Foram realizados testes hidrostáticos de adsorção dos compostos orgânicos pelas membranas, para verificar qual a capacidade adsortiva inicial das membranas.

Os testes hidrodinâmicos de filtração foram realizados à pressão de 4 atm, vazão média de 1,65 L .h<sup>-1</sup> e taxa de aplicação média de 13,16 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Estas pressões e taxas tem sido empregadas na indústria da água. Realizou-se a oxidação do carbofurano com o hipoclorito de sódio, um desinfetante padrão, a fim de avaliar o pré-tratamento da água para filtração por membranas e a remoção dos sub-produtos de oxidação pelas mesmas. Finalmente, o envelhecimento das membranas pelo uso contínuo foi testado em banho de imersão por três a seis meses, na pior situação, na concentração de 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

A rejeição do naftaleno nos testes de filtração para a membrana UE-50 foi de 21,36%, 18,99% e 21,70% nas faixas de 100, 300 e 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Para a membrana XN-40 foi de 14,07%, 17,43% e 13,05% e na membrana TS-80 foi de 21,49%, 8,11% e 8,29% nas mesmas faixas de concentração, respectivamente. O naftaleno, apesar de possuir a maior hidrofobicidade ( $K_{OW}=1995$ ) de todos os compostos, não foi o mais rejeitado pelas membranas, sendo que sua geometria molecular é a que possui maior aromaticidade, o que explica parcialmente sua rejeição.

Na faixa de 100, 300 e 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , a rejeição do carbofurano nos testes de filtração pela membrana UE-50 foi de 6,60%, 3,58% e 3,36%, respectivamente. Para

a membrana XN-40 foi de 4,50%, 4,40% e 5,72% e para a membrana TS-80 foi de 3,73%, 2,49% e 2,59% na mesma faixa de concentração e respectivamente. A menor rejeição do carbofurano pelas membranas é devido sua alta hidrofiliçidade ( $K_{OW}=30$ ) tendo com isto pouca afinidade com as membranas hidrofóbicas.

Para o tricloroetileno, a rejeição nos testes de filtração nas concentrações de 100, 300 e 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para a UE-50 foi de 31,54%, 31,15% e 22,59%, respectivamente; para a membrana XN-40 foi de 25,43%, 19,17% e 27,01% e, para a membrana TS-80, foi de 23,95%, 13,01% e 27,22%, respectivamente, nas mesmas faixas de concentração. O tricloroetileno tendo um  $K_{OW}$  (263) maior que o do carbofurano, foi mais rejeitado pelas membranas

Nos testes hidrodinâmicos de filtração, o composto mais rejeitado pelas membranas em todas as concentrações estudadas foi o metil paration. A rejeição nos testes de filtração nas concentrações de 100, 300 e 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para a UE-50 foi de 82,19%, 47,77% e 49,50%, respectivamente; para a membrana XN-40 foi de 44,49%, 46,47% e 40,94% e para a membrana TS-80 foi de 46,61%, 72,78% e 48,97%, respectivamente, nas mesmas faixas de concentração.

Na oxidação do carbofurano em meio líquido com hipoclorito de sódio, na faixa de 0,5 a 2  $\text{mg.L}^{-1}$ , pHs variando de 6 a 8, temperatura de 25 °C, através da análise de um experimento fatorial fracionado, observou-se que a maior taxa de oxidação ocorreu para 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de carbofurano, com concentração do oxidante hipoclorito de sódio em 1,1  $\text{mg.L}^{-1}$  em pH 8, com uma oxidação de 79,31%.

Carbofurano e seus subprodutos de reação, após oxidação e filtração, foram identificados por CG-MS. Para aumentar a sensibilidade do método analítico para análise do massas, utilizou-se a concentração de carbofurano de 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com concentração do oxidante hipoclorito de sódio de 2,0  $\text{mg.L}^{-1}$  em pH 8, melhor condição encontrada pela análise estatística do planejamento do experimento. Através de análise em CG-MS verificou-se que o defensivo agrícola foi removido nos testes de filtração, com pré-tratamento, em 96,16% pela membrana TS-80, em

98,19% pela membrana UE-50 e em 99,53% pela membrana XN-40, mas gerou alguns subprodutos de baixa concentração e/ou insensíveis para serem qualificados pelo espectrômetro de massas. Os tempos de retenção dos dois subprodutos (SP-1 e SP-2) da reação de oxidação foram 8,7 e 9,9 minutos, respectivamente. Os testes hidrodinâmicos de filtração mostraram que a membrana TS-80 rejeita apenas o subproduto-1 (SP-1) em 22,90%, a membrana UE-50 rejeita 88,35% do SP-1 e 56,71% do SP-2 e a membrana XN-40 rejeita 47,85% do SP-1 e de 92,80 do subproduto-2. Após hidrólise do carbofurano, a molécula hidrolisada com peso molecular menor do que a molécula original, devido a perda do grupo amino, se oxida na presença de cloro, formando compostos organoclorados, com pesos moleculares maiores, alterando sua hidrofiliçidade. Essa alteração na estrutura original possibilitou a remoção do carbofurano pela oxidação e a rejeição de seus sub-produtos pelas membranas, confirmando a necessidade de pré-tratamentos para remoção de alguns compostos orgânicos hidrofílicos em águas.

A verificação das variações das características morfológicas pelo uso prolongado das membranas sob ataque de compostos orgânicos, foi realizada através de microscopia de força atômica. Verificou-se a rugosidade e a porosidade das membranas de nanofiltração no tempo inicial, em três e seis meses. A porosidade da membrana XN-40 aumentou 42,86% quando imersa por 3 meses e a membrana TS-80 aumentou em 34,57%. A rugosidade das membranas XN-40 e TS-80 nos testes de imersão por 3 meses, aumentou 5,37% e 291% respectivamente. Nos testes de imersão por 6 meses, o aumento do diâmetro das membranas XN-40 e TS-80 foi de 29,67% e 18,52% respectivamente, enquanto que a rugosidade aumentou em 25,27% e 155% para as membranas XN-40 e TS-80 respectivamente. Isto mostra que pode haver efeito do composto orgânico sobre os polímeros constituintes da membrana.

Os testes mostraram que membranas poliméricas, empregadas na remoção de compostos orgânicos de solução aquosa, podem reagir com os próprios compostos, alterando-se consideravelmente as suas características morfométricas e de filtração.

Pelos dados levantados, verifica-se neste trabalho, e para os compostos aqui

analisados que somente a filtração com membranas ainda não assegura uma qualidade da água para atender ao padrão de potabilidade para consumo humano nacional, havendo sim a necessidade de pré-tratamento da água, ao contrário do que alguns trabalhos da literatura tentam induzir.

Recomendações para futuros estudos em matriz aquosa:

- a) Sugere-se realizar testes de filtração "dead-end", com outras membranas poliméricas, de características e composição química distintas. Se possível, caracterizar o polímero orgânico através da distribuição do peso molecular e de sua polidispersividade, a fim de avaliar esses parâmetros com a rejeição do soluto pelas membranas;
- b) Sugere-se realizar testes com novos compostos orgânicos, dentro das mesmas classes orgânicas deste estudo, para correlacionar a rejeição dos compostos orgânicos com propriedades físico-químicas, como momento dipolar, diâmetro molecular;
- c) Sugere-se realizar testes com novos compostos orgânicos, de classes orgânicas diferentes das estudadas, por exemplo, glifosatos, triazinas, organo clorados não voláteis, etc., a fim de poder-se analisar todos os parâmetros exigidos pela portaria 1469-MS.
- d) Sugere-se estudar a rejeição dos compostos orgânicos em diferentes taxas de aplicação, em distintas pressões;
- e) Para a caracterização física das membranas deve-se utilizar outras técnicas como permeabilidade gasosa, ângulo de contato (para avaliar sua hidrofobicidade) e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, a fim de comparar com a microscopia de força atômica realizada neste estudo.
- f) Considerando-se que outros compostos de cloro ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ) continuarão a ser empregados no tratamento de água, sugere-se pesquisas sobre o efeito desses desinfetantes clorados sobre os compostos orgânicos e sobre os tecidos das

membranas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agbekodo, K. M.; Legube, B.; Dard, S. (1996) "Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: influence of natural organic matter concentration", *Wat. Res.*, vol. 30, n<sup>o</sup> 11, pg 2535-2542.
- Andrade, J. D. (1985) "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers", Plenum Press, New York *apud* AWWA, 1998.
- Anselme, C.; Mandre, V.; Baudin, I., Mallevalle, J. (1994) "Membrane Technology". *Water Supply*, v. 12, n<sup>o</sup> 1-2, pg 1-11
- AWWA - Research Foundation (1996) "Water Treatment- Membrane Processes", Mallevalle, J.; Odendaal, P. E.; Wiesner, M. R. (eds), McGraw-Hill, South Africa, 707p.
- AWWA- Research Technology (1998) "Committee Report: Membrane processes", *Journal AWWA*, vol. 90, n 6, pg. 91-105.
- Bader, H.; Sturzenegger, J. H.; Hoigne, J. (1988) "Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N,diethyl-p-phenylendiamine", *Water Res*, vol 22, pp 1109-1115 *apud* Benitez (2002).
- Benitez, F. J.; Acero, J. L.; Real, F. J. (2002) "Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials B89*, pp 51-65.
- Berg, P.; Hagemeyer, R., Gimbel, R. (1997) "Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration", *Desalination*, vol 113, pag 205-208.
- Bonné, P. A. C.; Beerendonk, E. F.; van der Hoek, J. P.; Hofman, J. A. M. H. (2000) "Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes" *Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production*, vol. 2 pag 411-415.

- Boussahel, R.; Bouland, S.; Moussaoui, K. M.; Montiel, A. (2000) "Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process", *Desalination*, vol 132, pag. 205-209.
- Bouzige, M.; Pichon, V.; Hennion, M, C.; (1998) "On-line coupling of immunosorbent and liquid chromatographic analysis for the selective extraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples at the ng L<sup>-1</sup> level", *Journal of Chromatography A*, vol 823, pp 197-210.
- CONAMA (1992) "Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resoluções do CONAMA 1984/91, 4<sup>a</sup> Edição, IBAMA, Brasília, 245 p.
- Digiano, F. A., Braghetta, A.; Nilson, J.; Utne, B. (1994) "Fouling of nanofiltration membranes by natural organic matter", *Critical Issues in Water and Wastewater Treatment National Conference on Environmental Engineering*.
- DiNardo, N. John (1994) "Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces", VCH Publishers, New York (USA), 163 páginas.
- Ducom, G.; Cabassud, C. (1999) "Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production" *Desalination*, 124 , pag 115-123.
- Fane, A. G. (1994) "Pressure-Driven Membrane Processes - Microfiltration, Ultrafiltration and Reverse Osmosis", ELAN -1<sup>st</sup> Latin American on Membrane Processes- Rio de Janeiro, 3-6 Aug.
- Feng, C. Y.; Khulbe, K. C.; Chowdhury, G.; Matsuura, T.; Sapkal, V. C. (2001) "Structural and performance study of microporous polyetherimide hollow fiber membranes made by solvent-spinning method", *Journal of Membrane Science*, vol 189, pag 193-203.
- Fladung, Nanette C. (1995) "Optimization of automated solid-phase extraction for quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media by high-performance liquid chromatography - UV detection", *Journal of Chromatography A*, vol 692, pag 21-26.

- Fritsche, A. K., Arevalo, A. R.; Connolly, A. F.; Moore, M. D.; Elings, V.; Wu, C. M. (1992) "The Structure and Morphology of the Skin of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes: A Comparative Atomic Force Microscope and Scanning Electron Microscope Study", *Journal Applied Polymer Sci.*, v. 45, p 1945.
- Higgins, I. J.; Burns, R. G. (1978) "The Chemistry and Microbiology of Pollution", Academic Press, Inc. London, 248 p.
- Hong, S.; Elimelech, M. (1997) "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, vol 132, pg 159-181.
- Howard, P. H.; Sage, G. W.; Jarvis, W. F.; Gray, D. A. (Editors) (1989) "Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals - Volume I e II, Lewis Publishers, Inc., 546 p
- Huang, J. Y.; Takizawa, S.; Fujita, K. (2000) "Pilot-plant study of a high recovery membrane filtration process for drinking water treatment", *Water Science & Technology*, vol 41, n 10-11, pp 77-83.
- Huang, J.; Guo, Q.; Ohya, H.; Fang, J. (1998) "The characteristics of crosslinked PAA composite membrane for separation of aqueous organic solutions by reverse osmosis", *Journal of Membrane Science*, 144, 1-11.
- Jacangelo, J. G.; Demarco, J.; Owen, D. M. Randtke, S. J. (1995) "Selected processes for removing NOM: An overview" *Journal American Water Works Association*, v.87, n<sup>0</sup>1, p 64-77
- Jönsson, A. S.; Lindau, J.; Winmerstedt, R.; Brinck, J.; Jönsson, B. (1997). "Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction of polyethersulphone ultrafiltration membrane", *Journal of Membrane Science*, 135, 117-128.



- Juncker, C.; Clark, M. M. (1994) "Adsorption of Aquatic Hunic Substances on Hydrophobic Ultrafiltration Membranes", *Journal Membrane Sci.*, v 97, p 37 *apud* AWWA, 1998.
- Kim, K. J.; Fane, A. G. (1994) "Low-Voltage Scanning Electron Microscopy in Membrane Research", *Jour. Membrane Sci.*, v.88, p 104.
- Kiso, Y.; Nishimura, Y.; Kitao, T.; Nishimura, K. (2000) "Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, vol 171, pp 229-237.
- Kiso, Y.; Sugiura, Y.; Kitao, T.; Nishimura, K. (2001) "Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, vol 192, pg 1-10.
- Koros, W. J.; Ma, Y. H.; Shimidzu, T. (1996) "Terminology for membranes and membrane processes", *Journal of Membrane Science*, vol 120, p. 149-159.
- Kwak, S. ; Yeom, M.; Roh, J.; Kim, D. Y.; Kim, J. (1997) "Correlations of chemical structure, atomic force microscopy (AFM) morphology, and reverse osmosis (RO) characteristics in aromatic polyester high-flux RO membranes", *Journal of Membrane Science*, vol 132, pag 183-191.
- Larson, Richard A.; Weber, Eric J. (1994) "Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry", CRC Press, Inc., USA; 433p.
- Lemley, A. T.; Zhong, W. Z. (1984) "Hydrolysis of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone of ppb levels in aqueous mediums", *J. Agric. Fd. Chem.*, vol. 32, pg 714-719 *apud* Mason et al., 1990.
- Lemley, A. T.; Zhong, W. Z.; Janauer, J. E.; Rossi, R. (1984) "Investigation of degradation rates of carbamate pesticide: exploring a new detoxification method", *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, vol 259, pg. 245-259 *apud* Mason et al., 1990.

- Lin, C.; Lin, T.; Hao, O. J. (2000) "Effects of humic substance characteristics on UF performance", *Wat. Res.*, vol. 34, n 4, pp 1097-1106.
- Mabey, W.; Mill, T. (1978) "Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol 7, n. 2, pp 383-415.
- Madaeni, S. S. (1999) "The Application of Membrane Technology for water disinfection", *Wat. Res.*, v.33, n<sup>o</sup> 2, pp 301-308.
- Manoli, E.; Samara, C. (1999) "Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis", *Trends in Analytical Chemistry I*, vol 18, n<sup>o</sup> 6, pg 417-428
- Mason, Y. Z.; Chosen, E. ; Rav-Acha, C. (1990) "Carbamate Insectides: removal from water by chlorination and ozonation", *Wat. Res.*; vol 24, n. 1, pp 11-21.
- Matsuura, Takeshi (1994) "Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes", CRC Press, Inc., USA, 467p.
- Nirmaier, H. P.; Fischer, E.; Henze, M. G. (1996) "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using high-performance liquid chromatography with amperometric detection", *Journal of Chromatography A*, vol 730, pag. 169-175.
- Nóbrega, Ronaldo (1994) "Caracterização de Membranas", I ELAM - Primeira Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 40 p.
- Nwaukawa, S. O.; Keehn, P. M. (1982) "Stable N-chloroaldimines and other products of the chlorination of isoleucine in model solutions and in a wastewater", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 23, 989-994 *apud* Larson e Weber (1994).

- Oldani, M.; Schock, G. (1990) "Characterization of Ultrafiltration Membranes by Infrared Spectroscopy, ESCA, and Contact Angle Measurements", *Journal of Membrane Science*, v 43, p 243 *apud* AWWA, 1998.
- Panadés, R.; Ibarz, A.; Esplugas, S. (2000) "Photodecomposition of carbendazin in aqueous solutions", *Wat. Res.*, vol 34, n. 11, pp 2951-2954.
- Perry, R. H.; Green, Don W. (1999) "Perry's Chemical Engineer's Handbook (versão CD-Rom).
- Piatkiewicz, W.; Rosinski, S.; Lewinska, D.; Bukowski, J.; Judycki, W. (1999) "Determination of pore size distribution in hollow fibre membranes", *Journal of Membrane Science*, vol 153, pp. 91-102.
- Ribeiro, M. L.; De Luca, S. J. (1998) "Tratamento de Águas por Filtração por Membranas. Estado da Arte", XXVI Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitaria Y Ambiental, Lima- Peru.
- Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F. (1996) "Chemistry for Environmental Engineering", Fourth Edition, McGraw-Hill, Inc.; 659p.
- Schneider, R. P.; Tsutya, M. T. (2001) "Membranas Filtrantes - para o tratamento de água, esgoto e água de reúso", 1ª Edição - São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental-ABES, Brasil, 234 p.
- Scott, Keith (1997) "Handbook of Industrial Membranes", First Edition, Elsevier Advanced Technology, UK, 912 p.
- Siddqui, M.; Amy, G.; Ryan, J.; Odem, W. (2000) "Membranes for the control of Natural Organic Matter from surface waters", *Wat. Res.*, vol 34, n.13, pp 3355-3370.
- Sikdar, S. K.; Grosse, D.; Rogut, I. "Membrane technologies for remediating contaminated soils: a critical review", *Journal of Membrane Science*, vol 151, pg 75-85.

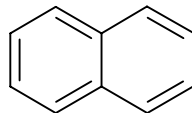
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. (1979) "Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos", 3ª Edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro-RJ, 299 p.
- Singh, R. (1994) "Polyamide polymer solution behaviour under chlorination conditions", *Journal of Membrane Science*, vol 88, pg 285-287.
- Singh, S.; Khulbe, K. C.; Matsuura, T.; Ramamurthy, P. (1998) "Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy", *Journal of Membrane Science*, vol. 142, pp 111-127.
- Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (1999), 20<sup>th</sup> Edition. American Public Health Association, 1325 pg.
- Trisep (2000)- <http://www.trisep.com>
- USEPA (1996)- Environmental Protection Agency – Test Methods for evaluating solid waste physical/chemical, SW-846 on cd-rom.
- Van der Bruggen, B. Van der.; Schaep, J.; Maes, W.; Wilms, D.; Vandecasteele, C. (1998) "Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters", *Desalination*, vol 117, pg. 139-147.
- Van der Bruggen, B. Van der; Schaep, J.; Vandecasteele, C. (1999) "Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration", *Journal of Membrane Science*, v. 156, p. 29-41.
- Wittmann, E.; Côte, P.; Medici, C.; Leech, J.; Turner, A. G. (1998) "Treatment of a hard borehole water containing low levels of pesticide by nanofiltration", *Desalination*, vol 119, pg. 347-352.
- Yamamoto, K.; Urase, T. (2000) "Membrane Technology in Environmental Management", *Water Science & Technology*, vol 41, n 10-11, 383 p.

## **ANEXOS**

## **ANEXO A1 - Propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos**

## TABELA A1.1 Propriedades físico-químicas do Naftaleno

---



### Uso principal : Indústria

---

Peso Molecular (Da): 128,18

Fórmula Molecular : C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

Composição Molecular: C = 93,71% ; H = 6,29%

Densidade específica = 1,145<sup>20/4</sup>

Ponto de Fusão = 80,2 °C

Ponto de Ebulição = 217,9 a 760 mmHg

Solubilidade em água = 31 mg.L<sup>-1</sup> a 36°C (Fonte: Perry e Green, 1999)

Solubilidade em álcool = 95 g.L<sup>-1</sup> a 20°C (Fonte: Perry e Green, 1999)

Solubilidade em éter = muito solúvel (Fonte: Perry e Green, 1999)

Coefficiente de partição octanol/água = 1995 (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

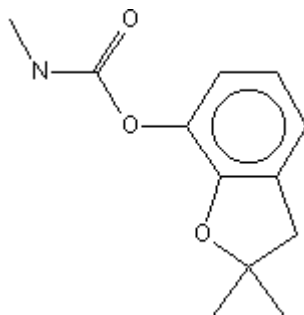
Pressão de vapor = 0,082 mmHg a 25°C (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Constante da Lei de Henry = 4,83. 10<sup>-4</sup> atm. m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

---

## Tabela A1.2 Propriedades físico-químicas do Carbofurano

---



### Uso principal: Inseticida

---

Peso Molecular (Da): 221,25

Fórmula Molecular : C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>

Composição Molecular: C = 65,14 % ; H = 6,83 % , N = 6,33 % , O = 21,70%

Densidade específica = 1,180<sup>20/4</sup>

Ponto de Fusão = 153 °C

Ponto de Ebulição = não avaliada

Solubilidade em água = 700 mg.L<sup>-1</sup> a 25°C (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Solubilidade em álcool = infinita (Fonte: Perry e Green, 1999)

Solubilidade em éter = infinita (Fonte: Perry e Green, 1999)

Coefficiente de partição octanol/água = 30 (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Pressão de vapor = 2. 10<sup>-5</sup> mmHg a 33°C (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

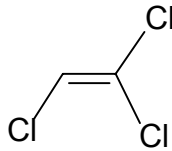
Constante da Lei de Henry = 3,9 . 10<sup>-9</sup> atm. m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

---



## TABELA A1.4 Propriedades físico-químicas do Tricloroetileno

---



### Uso Principal: Solvente

---

Peso Molecular (Da): 131,39

Fórmula Molecular : C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>

Composição Molecular: C = 18,28% ; H = 0,77 % , Cl = 80,95 %

Densidade específica = 1,466<sup>20/4</sup>

Ponto de Fusão = -73 °C

Ponto de Ebulição = 87,2 °C

Solubilidade em água = 1100 mg.L<sup>-1</sup> a 25°C (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Solubilidade em álcool = infinita (Fonte: Perry e Green, 1999)

Solubilidade em éter = infinita (Fonte: Perry e Green, 1999)

Coefficiente de partição octanol/água = 263 (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

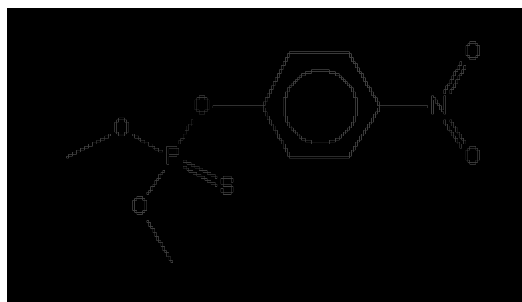
Pressão de vapor = 69 mmHg a 25°C (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Constante da Lei de Henry = 1,03 . 10<sup>-2</sup> atm. m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

---

### TABELA A1.3 Propriedades físico-químicas do Paration Metílico

---



**Uso principal: Inseticida**

---

Peso Molecular (Da): 263,21

Fórmula Molecular : C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>5</sub>PS

Composição Molecular: C = 36,51 % ; H = 3,83 % , N =5,32 % , O = 30,39% , P = 11,77 % ,  
S= 12,18%

Densidade específica = 1,36<sup>20/4</sup>

Ponto de Fusão = 36 °C; Ponto de Ebulição = 143 °C

Solubilidade em água = 500 mg.L<sup>-1</sup> a 20°C (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Coeficiente de partição octanol/água = 724 (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Pressão de vapor = 9,6.10<sup>-6</sup> mmHg a 25°C (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Constante da Lei de Henry = 1,0 . 10<sup>-7</sup> atm. m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (Fonte, Howard, *et al.*, 1989)

Cor: incolor

Estado físico: líquido

Meia vida: 14 dias

---

**ANEXO A2- Resultados dos testes hidrodinâmicos de filtração pelas  
membranas UE-50, XN-40 e TS-80**

Membrana	Volume Filtrado (L)	Concentração inicial ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	% Remoção	Taxa de aplicação ( $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )
UE-50	5,7	100	15,26	11,57
	6,4	100	40,00	12,94
	6,3	100	8,82	12,80
	6,6	300	27,05	13,45
	6,4	300	13,98	13,04
	6,4	300	15,95	13,08
	5,7	1000	21,88	11,70
	5,2	1000	28,07	10,68
	5,4	1000	14,53	11,05
XN-40	6,4	100	3,92	13,04
	6,4	100	12,37	13,04
	6,1	100	25,94	12,94
	5,7	300	19,39	11,62
	6,4	300	6,63	12,96
	6,2	300	20,53	12,63
	6,0	1000	12,03	12,53
	5,9	1000	18,15	11,94
	5,7	1000	8,98	11,66
TS-80	6,3	100	37,67	12,84
	6,3	100	10,20	12,84
	6,2	100	16,60	13,96
	5,7	300	2,50	11,70
	5,9	300	7,95	11,94
	6,2	300	13,90	12,59
	8,4	1000	7,13	17,12
	6,2	1000	11,77	12,63
	5,9	1000	5,98	12,06

**Tabela A2.1** - Resultados de testes de filtração do naftaleno nas membranas de nano e ultrafiltração

Membrana	Volume Filtrado (L)	Concentração inicial ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	% Remoção	Taxa de aplicação ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )
UE-50	6,31	100	6,53	12,86
	6,30	100	2,68	12,84
	6,30	100	10,59	12,84
	6,25	300	5,95	12,43
	6,24	300	2,68	12,72
	6,30	300	2,09	12,84
	5,55	1000	3,32	11,31
	5,40	1000	1,73	11,00
	5,40	1000	5,06	10,36
XN-40	6,50	100	5,64	12,83
	6,50	100	4,77	12,83
	6,35	100	3,10	12,53
	6,43	300	7,50	12,69
	6,41	300	4,78	12,65
	6,64	300	9,01	13,10
	6,30	1000	3,84	12,43
	6,20	1000	7,90	12,24
	6,20	1000	1,47	12,24
TS-80	6,42	100	2,99	13,08
	6,35	100	4,50	12,94
	6,40	100	3,69	13,04
	6,30	300	0,83	12,84
	6,30	300	1,73	12,84
	6,31	300	4,92	12,84
	5,40	1000	1,80	11,00
	5,56	1000	3,41	11,33
	5,60	1000	2,38	11,41

**Tabela A2.2** - Resultados de testes de filtração do carbofurano nas membranas de nano e ultrafiltração

Membrana	Volume Filtrado (L)	Concentração inicial ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	% Remoção	Taxa de aplicação ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )
UE-50	6,2	100	27,01	12,31
	5,9	100	14,26	11,64
	6,9	100	53,34	13,58
	6,4	300	36,07	12,63
	6,3	300	26,74	12,47
	6,5	300	30,63	12,83
	6,3	1000	26,03	12,35
	5,7	1000	9,39	11,21
	6,0	1000	32,35	11,92
XN-40	6,5	100	26,68	12,87
	6,3	100	28,30	12,47
	6,4	100	21,31	12,71
	6,6	300	6,85	13,02
	6,4	300	24,12	12,63
	6,3	300	26,55	12,43
	6,4	1000	26,50	12,67
	6,1	1000	27,55	12,08
TS-80	6,2	100	27,25	12,24
	6,4	100	25,83	12,63
	6,4	100	18,78	12,63
	6,8	300	14,95	13,42
	6,5	300	4,55	12,83
	6,4	300	19,79	12,63
	6,7	1000	16,95	13,14
	6,4	1000	31,79	12,63
	6,3	1000	32,91	12,43

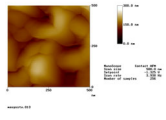
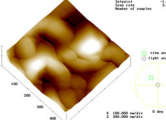
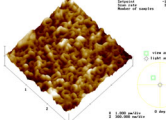
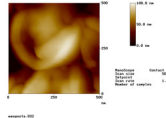
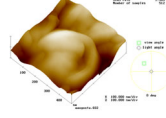
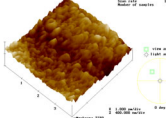
**Tabela A2.3** - Resultados de testes de filtração do tricloroetileno nas membranas de nano e ultrafiltração

<b>Membrana</b>	<b>Volume Filtrado (L)</b>	<b>Concentração inicial (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>% Remoção</b>	<b>Taxa de aplicação (<math>\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}</math>)</b>
UE-50	7,2	100	87,11	14,21
	7,2	100	70,32	14,21
	7,2	100	89,14	14,21
	7,3	300	79,68	14,41
	7	300	33,21	13,81
	6,3	300	30,42	12,43
	6,2	1000	54,80	12,24
	6,95	1000	53,21	13,72
	6,8	1000	40,50	13,42
XN-40	8,825	100	11,72	17,42
	8,9	100	40,54	17,56
	9,5	100	81,22	18,75
	9,6	300	44,19	18,95
	9,6	300	70,42	18,95
	7,8	300	24,79	15,39
	6,85	1000	29,23	13,52
	6,95	1000	44,90	13,72
	6,7	1000	48,68	13,22
TS-80	9	100	19,65	17,76
	9,3	100	63,17	18,35
	9,2	100	57,01	18,16
	7,3	300	79,12	14,41
	6,8	300	60,85	13,42
	7,2	300	78,37	14,21
	6,85	1000	38,51	13,52
	6,88	1000	48,35	13,58
	6,91	1000	60,05	13,64

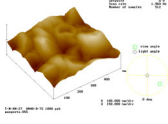
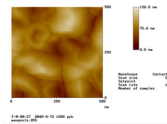
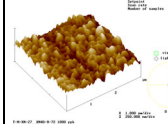
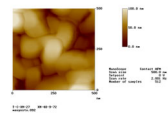
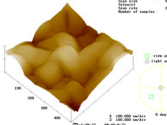
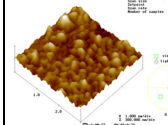
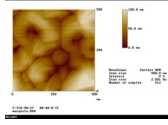
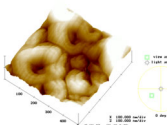
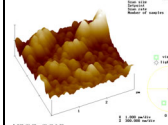
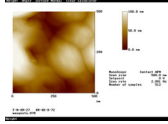
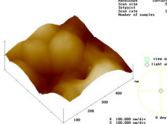
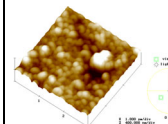
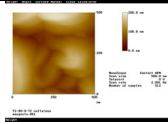
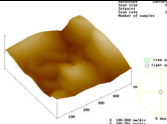
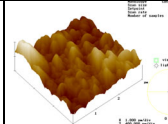
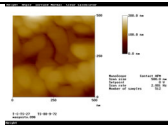
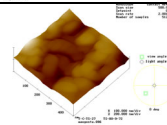
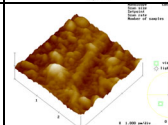
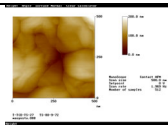
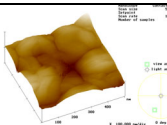
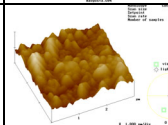
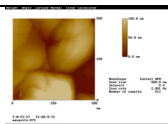
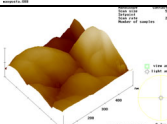
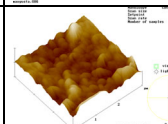
**Tabela A2.4** - Resultados de testes de filtração do metil paration nas membranas de nano e ultrafiltração

**ANEXO A3 Imagens de Microscopia de Força Atômica das Membranas de  
Nanofiltração XN-40 e TS-80**

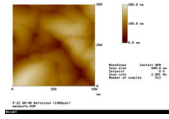
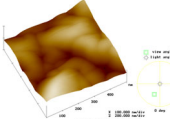
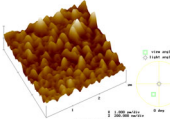
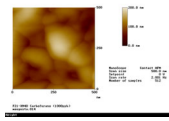
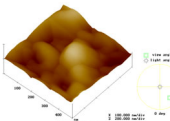
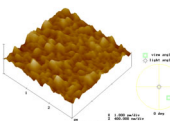
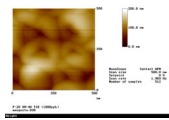
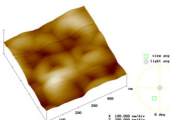
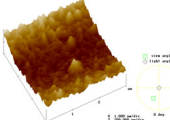
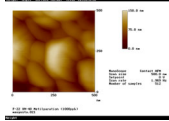
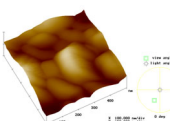
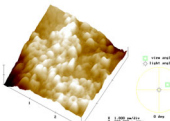
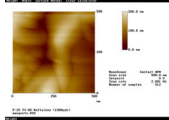
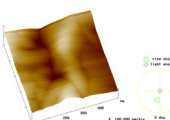
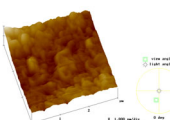
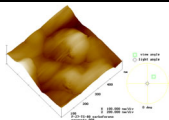
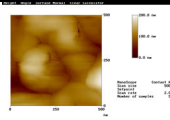
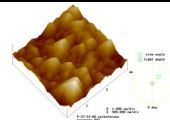
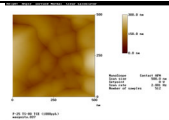
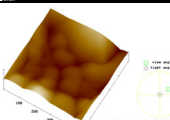
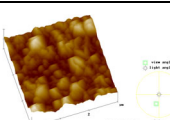
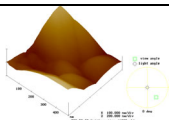
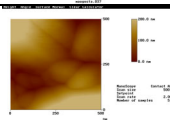
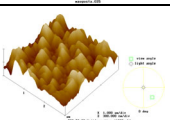


MEMBRANA	Imagem de topo (500 nm)	Imagem 3-d (500 nm)	Imagem 3-d (3 ou 4 $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio (nm)	Rugosidade 500 nm
XN-40				9,1	15,2
TS-80				8,1	16,5

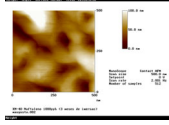
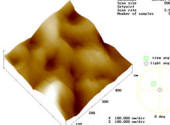
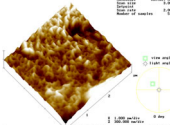
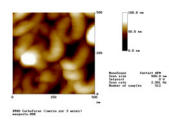
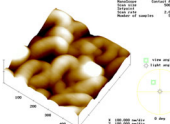
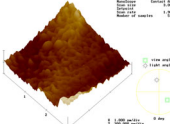
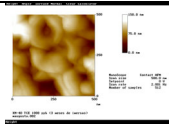
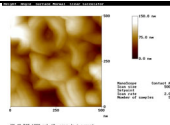
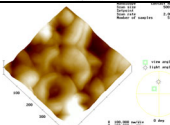
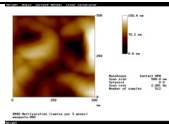
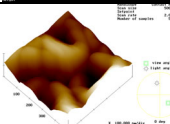
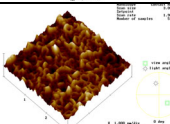
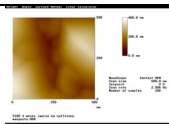
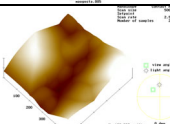
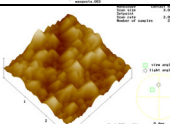
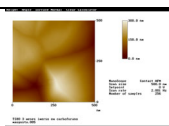
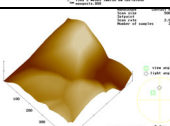
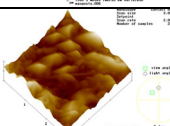
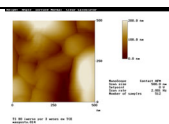
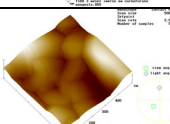
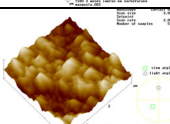
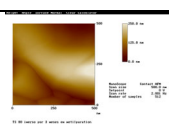
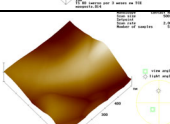
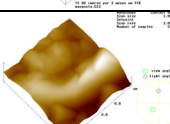
**Figura A3.1** Imagens de AFM das membranas XN-40 e TS-80 de controle (natural)

MEMBRANA	Imagem de topo (500 nm)	Imagem 3-d (500 nm)	Imagem 3-d (3 ou 4 $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio (nm)	Rugosidade 500 nm
XN-40 naftaleno				9,4	19,1
XN-40 carbofurano				11,7	17,7
XN-40 tricloroetileno				14,2	18,2
XN-40 metilparation				10,1	20,6
TS-80 naftaleno				7,0	40,1
TS-80 carbofurano				13,9	17,6
TS-80 tricloroetileno				8,9	21,3
TS-80 metilparation				9,3	24,7

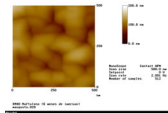
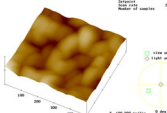
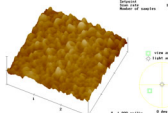
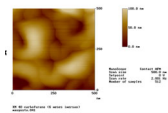
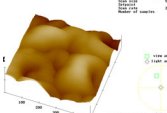
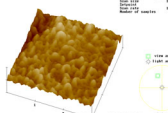
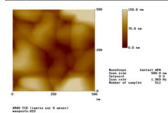
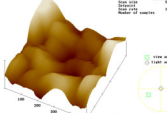
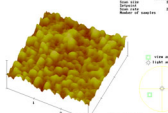
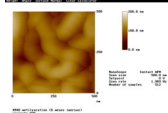
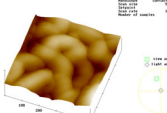
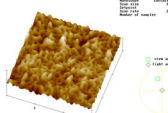
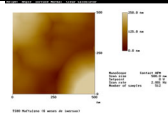
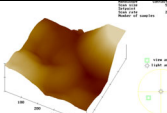
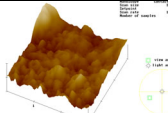
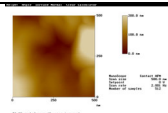
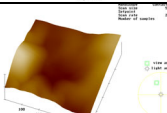
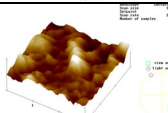
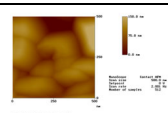
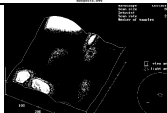
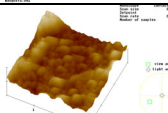
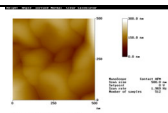
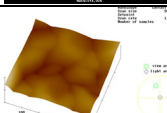
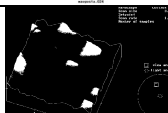
**Figura A3.2** Imagens de AFM das membranas XN-40 e TS-80 após testes de adsorção.

<b>MEMBRANA</b>	<b>Imagem de topo (500 nm)</b>	<b>Imagem 3-d (500 nm)</b>	<b>Imagem 3-d (3 ou 4 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>Rugosidade 500 nm</b>
<b>XN-40 naftaleno</b>				7,5	27,0
<b>XN-40 carbofurano</b>				9,0	22,3
<b>XN-40 tricloroetileno</b>				9,3	19,5
<b>XN-40 metilparation</b>				10,3	22,6
<b>TS-80 naftaleno</b>				7,4	30,2
<b>TS-80 carbofurano</b>				11,1	21,9
<b>TS-80 tricloroetileno</b>				6,3	53,9
<b>TS-80 metilparation</b>				10,2	30,0

**Figura A3.3** Imagens de AFM das membranas XN-40 e TS-80 nos testes de filtração.

<b>MEMBRANA</b>	<b>Imagem de topo (500 nm)</b>	<b>Imagem 3-d (500 nm)</b>	<b>Imagem 3-d (3 ou 4 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>Rugosidade 500 nm</b>
<b>XN-40 naftaleno</b>				9,3	16,2
<b>XN-40 carbofurano</b>				13,0	9,99
<b>XN-40 tricloroetileno</b>				12,0	17,2
<b>XN-40 metilparation</b>				13,9	21,2
<b>TS-80 naftaleno</b>				10,7	56,6
<b>TS-80 carbofurano</b>				10,9	41,6
<b>TS-80 tricloroetileno</b>				6,8	40,1
<b>TS-80 metilparation</b>				8,0	43,6

**Figura A3.4** Imagens de AFM das membranas XN-40 e TS-80 após testes de imersão de 3 meses.

<b>MEMBRANA</b>	<b>Imagem de topo (500 nm)</b>	<b>Imagem 3-d (500 nm)</b>	<b>Imagem 3-d (3 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>Rugosidade 500 nm</b>
<b>XN-40 naftaleno</b>				8,9	13,1
<b>XN-40 carbofurano</b>				11,8	18,6
<b>XN-40 tricloroetileno</b>				11,0	29,8
<b>XN-40 metilparation</b>				11,5	17,9
<b>TS-80 naftaleno</b>				10,7	47,0
<b>TS-80 carbofurano</b>				9,6	40,1
<b>TS-80 tricloroetileno</b>				8,4	25,4
<b>TS-80 metilparation</b>				10,2	23,1

**Figura A3.4** Imagens de AFM das membranas XN-40 e TS-80 após testes de imersão de 6 meses.