

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

RETENÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO E FÁRMACOS POR SISTEMAS DE
MEMBRANAS

LUCIANA DE MELO PIRETE

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

LUCIANA DE MELO PIRETE

RETENÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO E FÁRMACOS POR SISTEMAS DE
MEMBRANAS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado, área de concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sueli Moura Bertolino

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Sistema de
Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P667r Pirete, Luciana de Melo, 1993
2018 Retenção do alquilbenzeno linear sulfonado e fármacos por sistemas
de membranas / Luciana de Melo Pirete. - 2018.
115 f. : il.

Orientadora: Sueli Moura Bertolino.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.137>
Inclui bibliografia.

1. Meio ambiente - Teses. 2. Esgotos sanitarios e pluviais -
Tratamento - Teses. 3. Química - Efluentes toxicos e poluentes - Teses.
4. Gestão ambiental - Teses. I. Bertolino, Sueli Moura. II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Qualidade
Ambiental. III. Título.

CDU: 574

Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947

LUCIANA DE MELO PIRETE

RETENÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO E FÁRMACOS POR
SISTEMAS DE MEMBRANAS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia, como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em Qualidade
Ambiental – Mestrado, área de concentração em
Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, para a
obtenção do título de “Mestre”.


Uberlândia, 09 de fevereiro de 2018.



Prof. Dr. Hudson de Paula Carvalho
Conceito Aprovada
(Aprovada ou Reprovada)



Prof. Dr. Euclides Antônio Pereira de Lima
Conceito APROVADA
(Aprovada ou Reprovada)



Prof.ª Dr.ª Sueli Moura Bertolino
Orientadora
Conceito Aprovada
(Aprovada ou Reprovada)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus não apenas pela saúde concedida, mas também por ter me acompanhado em todas as etapas deste mestrado, junto com a interseção de Maria por sempre ser presente e me proteger com o teu manto sagrado.

À minha orientadora Sueli Moura Bertolino, por toda orientação, paciência, confiança e pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, esta experiência proporcionou grande crescimento profissional e pessoal.

Aos meus pais Marli e Sérgio, por serem um dos meus maiores exemplos de vida, as pessoas que sempre primaram minha educação, me apoiaram nas decisões e me incentivaram nas horas difíceis, meu infinito agradecimento. Ao meu irmão Marcelo e cunhada Dayane por estarem presentes em minha vida e que sempre me incentivaram a dar o meu melhor, à minha avó Terezinha que sempre me amparou e me proporcionou muito amor. E ao meu namorado Bruno, pelo carinho e por compreender minha ausência pelo tempo dedicado aos estudos. Este trabalho não teria sido realizado sem o apoio de vocês.

Aos professores Roberto e Hudson que dispuseram de seu tempo em muitas vezes para me apoiar tecnicamente nesta jornada e junto com a técnica Márcia que disponibilizaram o laboratório de hidrologia e tecnologia ambiental LATEC para a construção do reator e o uso de equipamentos.

Aos meus grandes amigos e companheiros de laboratório pelos momentos de acolhimento e aos técnicos Glaicon e Diesley que não mediram esforços para me ajudar, todos vocês foram mais que amigos para mim.

À Universidade Federal de Uberlândia e aos Institutos por abrirem as portas para que eu pudesse realizar este sonho. Proporcionaram-me mais que uma busca de conhecimento técnico e científico, mas um amadurecimento pessoal.

A todos que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	SURFACTANTES	14
3.1.1	<i>Alquilbenzeno Linear Sulfonado.....</i>	20
3.1.2	<i>LAS no ambiente</i>	220
3.1.3	<i>Degradação do alquilbenzeno linear sulfonado.....</i>	24
3.2	POLUENTES EMERGENTES – PE.....	28
3.2.1	<i>Fármacos</i>	30
3.2.2	<i>Remoção dos fármacos</i>	34
3.3	SISTEMAS DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS	36
3.3.1	<i>Aspectos teóricos.....</i>	36
3.3.2	<i>Aplicação da tecnologia por membranas</i>	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	44
4.2	APARATO EXPERIMENTAL	45
4.3	TESTE DE PERMEABILIDADE	47
4.4	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DAS MEMBRANAS	48
4.5	LIMPEZA DAS MEMBRANAS	48
4.6	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	49
4.6.1	<i>Ensaio de filtração de água destilada com contaminantes</i>	50
4.6.1.2	<i>Filtração de LAS com água destilada</i>	50
4.6.1.2	<i>Filtração de diclofenaco de sódio com água destilada.....</i>	51
4.6.1.2	<i>Filtração de cafeína com água destilada</i>	51
4.6.1	<i>Ensaio de filtração do efluente sintético</i>	52
4.7	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	53
4.7.1	<i>Ensaio de filtração em água destilada</i>	53

4.7.2	<i>Ensaio de filtração em efluente sintético</i>	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	TESTE DE PERMEABILIDADE HIDRÁULICA COM ÁGUA DESTILADA	56
5.2	TESTE DE PERMEABILIDADE HIDRÁULICA NA RETROLAVAGEM	57
5.3	DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ORTOGONAL (DCCO)	58
5.3.1	<i>Ensaio de LAS e água destilada</i>	58
5.3.1.1	<i>Concentração de LAS entre X e Y</i>	58
5.3.1.2	<i>Concentração inicial de LAS de 8,8 a 51,2 mg L⁻¹</i>	67
5.3.2	<i>Ensaio de filtração de diclofenaco de sódio e água destilada</i>	75
5.3.3	<i>Ensaio de filtração de cafeína e água destilada</i>	80
5.4	ENSAIOS DE FILTRAÇÃO EFLUENTE SINTÉTICO	86
5.4.1	<i>Avaliação da filtração de LAS</i>	86
5.4.2	<i>Avaliação da filtração de diclofenaco de sódio</i>	89
5.4.3	<i>Análise de filtração de cafeína</i>	93
6	CONCLUSÕES	97
7	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	98
	REFERÊNCIAS	99

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	Participação dos surfactantes na composição dos detergentes	14
QUADRO 1	Classificação geral, exemplos e aplicações de surfactantes	15
FIGURA 2	Estrutura geral do surfactante	16
FIGURA 3	Formação de agregados micelares dos surfactantes	17
FIGURA 4	Concentrações de LAS na ETE de Uberlândia/MG em 2015 após o PREMEND	19
FIGURA 5	Fórmula estrutural do surfactante aniônico LAS	20
FIGURA 6	Principais homólogos do LAS	20
FIGURA 7	Caminhos de inserção do LAS no ambiente	22
QUADRO 2	Levantamento bibliográfico dos principais estudos de remoção de surfactantes	27
QUADRO 3	Classes e representantes de poluentes emergentes	29
FIGURA 8	Fórmula estrutural da cafeína	31
FIGURA 9	Fórmula estrutural do diclofenaco de sódio	32
FIGURA 10	Vias de inserções do diclofenaco de sódio e cafeína no ambiente	33
QUADRO 4	Revisão bibliográfica da degradação de fármacos	35
FIGURA 11	Processo de filtração por membranas	36
FIGURA 12	Caracterização morfológica das membranas	37
QUADRO 5	Classificação dos sistemas de filtração	38
FIGURA 13	Sistema biorreator de membranas	39
FIGURA 14	Levantamento bibliográfico de 355 trabalhos sobre filtração de LAS	40
FIGURA 14	Levantamento bibliográfico de 355 trabalhos sobre filtração de fármacos	43
FIGURA 16	Fotografia do feixe de membranas	44
FIGURA 17	Estrutura molecular do PVDF	45
FIGURA 18	Estrutura do aparato experimental	46
QUADRO 6	Caracterização físico-química do permeado da solução de água destilada	52
QUADRO 7	Caracterização físico-química do permeado em ensaios do efluente sintético	52
FIGURA 19	Curva de calibração da análise de LAS	53
FIGURA 20	Curva de calibração da análise de diclofenaco	53
FIGURA 21	Curva de calibração da análise de cafeína	54
FIGURA 22	Teste de permeabilidade hidráulica com água destilada	55
FIGURA 23	Teste de permeabilidade hidráulica para retrolavagem	56
FIGURA 24	Fotografias de membranas sem e com a formação da torta	57
FIGURA 25	Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados	59
FIGURA 26	Relação dos resíduos com os valores preditos	60
FIGURA 27	Superfície de resposta e curva de contorno da eficiência de remoção de LAS (%)	61

FIGURA 28	Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados	63
FIGURA 29	Análise de significância do erro em relação aos preditos	63
FIGURA 30	Superfície de resposta e curva de contorno para ensaio de DQO (%)	65
FIGURA 31	Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados	68
FIGURA 32	Análise de significância do erro em relação aos preditos	68
FIGURA 33	Superfície de resposta e curva de contorno da eficiência de remoção de LAS	70
FIGURA 34	Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados	72
FIGURA 35	Análise de significância do erro em relação aos preditos	72
FIGURA 36	Superfície de resposta e curva de contorno do ensaio de DQO em filtração de LAS	74
FIGURA 37	Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados	77
FIGURA 38	Análise de significância dos resíduos em relação aos observados	77
FIGURA 39	Superfície de reposta e curva de contorno de ensaio de DQO	79
FIGURA 40	Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados	81
FIGURA 41	Análise de significância do erro em relação aos preditos	83
FIGURA 42	Superfície de resposta e curva de entorno do ensaio de filtração de cafeína	84
FIGURA 43	Resumo dos resultados de filtração em todos os ensaios com água destilada	85
FIGURA 44	Relação entre os resíduos e os valores preditos do experimento	88
FIGURA 45	Relação entre os valores preditos com os observados	88
FIGURA 46	Faixa de retenção do LAS em efluente sintético	89
FIGURA 47	Relação entre os resíduos com os valores preditos	92
FIGURA 48	Relação entre os valores preditos com os observados	92
FIGURA 49	Faixa de retenção de diclofenaco na filtração de efluente sintético	93
FIGURA 50	Relação entre o erro e os valores preditos	95
FIGURA 51	Relação entre os valores preditos e observados	96
FIGURA 52	Faixa de retenção da cafeína na filtração de efluente sintético	97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Matriz do planejamento experimental para o ensaio de las em solução aquosa.	50
TABELA 2	Matriz do planejamento experimental para ensaio de diclofenaco de sódio.	50
TABELA 3	Matriz do planejamento experimental para ensaio da cafeína em solução aquosa.	51
TABELA 4	Planejamento experimental para filtração de efluente sintético.	51
TABELA 5	Composição do efluente sintético.	52
TABELA 6	Resultados do teste de permeabilidade com água destilada.	55
TABELA 7	Matriz de resultados dos ensaios de filtração da solução de LAS.	58
TABELA 8	Coeficientes da regressão do modelo dos resultados de remoção de LAS da tabela 6.	58
TABELA 9	Coeficientes da regressão dos efeitos significativos.	60
TABELA 10	Coeficientes da regressão do modelo dos resultados de remoção de DQO da tabela 6.	62
TABELA 11	Coeficientes de efeitos significativos.	64
TABELA 12	Matriz dos resultados do planejamento experimental de LAS em solução aquosa.	66
TABELA 13	Coeficientes de regressão do modelo estatístico.	67
TABELA 14	Coeficientes da regressão dos efeitos significativos.	69
TABELA 15	Coeficientes dos efeitos significativos.	71
TABELA 16	Coeficientes significativos do planejamento experimental.	73
TABELA 17	Matriz de resultados dos ensaios de filtração de diclofenaco de sódio	75
TABELA 18	Coeficientes do planejamento estatístico.	76
TABELA 19	Coeficientes significativos.	78
TABELA 20	Matriz de resultados dos ensaios de filtração de cafeína em água destilada.	80
TABELA 21	Coeficientes do planejamento estatístico.	81
TABELA 21	Matriz dos resultados de las da filtração de efluente sintético.	81
TABELA 22	Coeficientes de regressão do modelo estatístico.	86
TABELA 23	Matriz de resultados do diclofenaco de sódio em efluente sintético.	90
TABELA 24	Valores significativos do planejamento experimental.	90
TABELA 25	Matriz de resultados do ensaio de filtração de cafeína em efluente sintético.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	<i>American Public Health Association</i>
CMC	Concentração crítica micelar
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
PREMEND	Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes não domésticos
DQO	Demanda Química de Oxigênio
TMP	Pressão Transmembranica
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
LAS	<i>Linear Alqylbenzene Sulfonates</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

RESUMO

PIRETE, LUCIANA MELO. **Retenção do alquilbenzeno sulfonado linear e fármacos por sistema de membranas** 2018. 114p. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG

O tratamento de efluentes industriais é um dos instrumentos da gestão ambiental em âmbito empresarial; esta prática além de atender as legislações vigentes também é responsável pela mitigação de impactos ambientais. Dentro da complexidade da composição dos efluentes, os detergentes e os fármacos são os poluentes emergentes que mais se destacam em função do seu uso generalizado, sendo que seu tratamento inadequado pode comprometer a qualidade da água, por meio das alterações dos parâmetros físico-químicos da água. Desta problemática, destaca-se o sistema de filtração por membranas como método de tratamento de efluentes, por oferecer técnicas de reuso do efluente e redução da formação de subprodutos. Assim, objetivou-se neste trabalho avaliar a retenção do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) e dos fármacos, cafeína e diclofenaco de sódio por sistemas de membranas submersas de ultrafiltração. O reator foi construído em escala piloto com membranas com diâmetro de corte de 10kDa, assimétrica e de material polimérico de fluoreto de polivinilideno (PVDF) sendo investigado a influência da pressão e concentração inicial na eficiência de operação do sistema de membranas, a partir de análises de DQO e de quantificação dos referidos contaminantes. Para tal fim, o trabalho foi desenvolvido por meio de ensaios de filtrações seguidas por análises de DQO de solução contendo LAS, cafeína e diclofenaco em água destilada e em ensaios de filtração de efluente sintético com quantificação dos compostos por cromatografia líquida. Assim, foram obtidas eficiência de remoção de 60% de DQO para o LAS, 80% para diclofenaco e 20% para cafeína em testes de água destilada; enquanto que na filtração do efluente sintético foi de 60% 22% e 4% de concentração, respectivamente. Com isso, pôde-se verificar que a concentração crítica micelar pode alterar a eficiência de filtração por membranas mesmo a concentrações menores para a formação dos aglomerados dos monômeros de surfactantes, enquanto que os fármacos obtiveram menor eficiência devido ao tamanho molecular dos compostos.

Palavras-chave: Efluentes. Ultrafiltração. LAS. Reator de membranas submersas.

ABSTRACT

PIRETE, LUCIANA MELO. **Retenção do alquilbenzeno sulfonado linear e fármacos por sistema de membranas** 2018. 114p. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG

The treatment of industrial wastewater is one of the instruments of the environmental management, this practice, in addition to complying with current legislation, is also responsible for mitigating environmental impacts. On the complexity of the composition of the effluents, detergents and drugs are the emerging pollutants that stand out most due to their widespread use, and their inadequate treatment can compromise water quality, through changes in the physicochemical parameters of the water. Of this problem, the membrane filtration system as a method of treatment of effluents stands out, because it offers techniques of reuse of the effluent and reduction of the formation of residues. Thus, the objective of this study was to evaluate the retention of alkylbenzene linear sulfonated, caffeine and diclofenac sodium by ultrafiltration submerged membrane systems. The reactor was built on a pilot scale with cut-off 10kDa membranes, asymmetric and PVDF material, investigating the influence of pressure and initial concentration on the efficiency of the membranes operation, based on COD and quantification of these contaminants. For this purpose, the work was developed by filtration tests and COD of each contaminant in distilled water solution, followed by synthetic effluent with quantification of the compounds by liquid chromatography. The efficiency of removal of 60% COD for LAS, 80% for diclofenac and 20% for caffeine in distilled water tests was obtained; while in the filtration of the synthetic effluent it was 60% 22% and 4% concentration. Thus, it could be seen that the micellar critical concentration may promote the filtration efficiency by membranes even at lower concentrations for the formation of the surfactant monomer agglomerates, whereas the drugs obtained lower efficiency due to the molecular size of the compounds.

Keywords: Wastewater. Ultrafiltration. LAS. Submerged Membrane Systems.

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias para o tratamento de esgoto sanitário com objetivo da remoção da matéria orgânica são bem conhecidas e consolidadas no mundo. Entretanto, no Brasil observa-se limitações quanto à remoção de alguns poluentes nos processos adotados nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e uma crescente preocupação com a presença de compostos emergentes no ciclo de uso da água.

Dentre esses poluentes têm-se os surfactantes, presentes na formulação de detergentes e agentes emulsificantes, que por esta razão se destacam na composição de águas residuárias sanitárias e industriais. A sua concentração média observada em efluentes industriais é aproximadamente de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ e em efluentes domésticos é de $14,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $27,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CIABATTIA et al., 2009). Dentre os surfactantes aniônicos, o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o mais empregado e observado, principalmente, em efluentes de lavanderia comercial.

Os surfactantes residuais podem gerar impactos negativos no meio aquático, com isso, estes contaminantes possuem valores preconizados nas águas superficiais doces no Brasil, e no Estado de Minas Gerais um valor máximo permitido para o lançamento de efluentes em corpos de água. Contudo, substâncias com potencial risco, mas ainda não listadas nas legislações de proteção ao meio ambiente e à saúde humana, estão sendo quantificadas em baixos níveis (micro a nanogramas) em águas superficiais, águas residuárias e, até mesmo em água potável. Estas substâncias são denominadas poluentes emergentes tendo como exemplares, a cafeína e o fármaco diclofenaco de sódio com concentrações médias de $0,07$ a $126,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes domésticos e industriais. Estes compostos não são degradados de forma eficiente em estações de tratamentos convencionais, e com isso, são lançados como produtos recalcitrantes de estrutura molecular inalterada em corpos hídricos receptores, gerando impactos adversos à fauna aquática e à qualidade da água.

Vários estudos referentes à toxicidade de fármacos e de surfactantes na biota aquática vem demonstrando a alta periculosidade no metabolismo de crustáceos, bactérias e algas. Além da capacidade de dissipar poluentes pela formação de espumas e da redução da tensão superficial da água o que interfere na dissolução do oxigênio no meio aquático.

Assim, estudos de processos para tratamento de efluentes são necessários, os quais iniciam-se em escalas menores e laboratoriais, com efluentes sintéticos para viabilizar a aplicação em escala

piloto com efluentes reais. A remoção do LAS e de fármacos em efluentes sintéticos e em águas residuárias já foram avaliadas por processos oxidativos avançados (KOS; PERKOWSKI; ŻYŁŁA, 2011), reatores anaeróbios de leito fixo (DUARTE et al., 2010), adsorção química (GHAUCH; ABOU ASSI; BDEIR, 2010) e em reatores de membranas (NASIRABADI; SALJOUGH; MOUSAVI, 2016; SUÁREZ et al., 2012).

Destas alternativas de remoção, destaca-se a filtração por membranas, pois esta proporciona o reuso do efluente, o que gera menor volume de esgoto a ser tratado e auxilia a preservação da água. Além disso, as membranas são energeticamente favoráveis e requerem pequeno espaço de instalação, podendo ser flexíveis quanto ao acoplamento com os processos convencionais de tratamento de efluentes.

Dos sistemas de filtrações de fármacos e de surfactantes por membranas, destacam-se a ultrafiltração e nanofiltração a partir das interações eletrostáticas do soluto com as superfícies das membranas; tal tecnologia se mostra eficiente tanto pela otimização de operação quanto pela viabilidade energética de manutenção.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de retenção do surfactante aniônico LAS, diclofenaco de sódio e cafeína por reator de membranas submersas em escala piloto, pelo planejamento de delineamento do composto central.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Analisar a eficiência de retenção dos contaminantes na membrana a partir da variação da concentração e pressão em solução com água destilada;
- b) Analisar a eficiência de retenção dos contaminantes na membrana a partir da variação da concentração e pressão em efluente sintético;
- c) Construção de um aparato experimental em planta piloto para os ensaios operacionais de filtração.

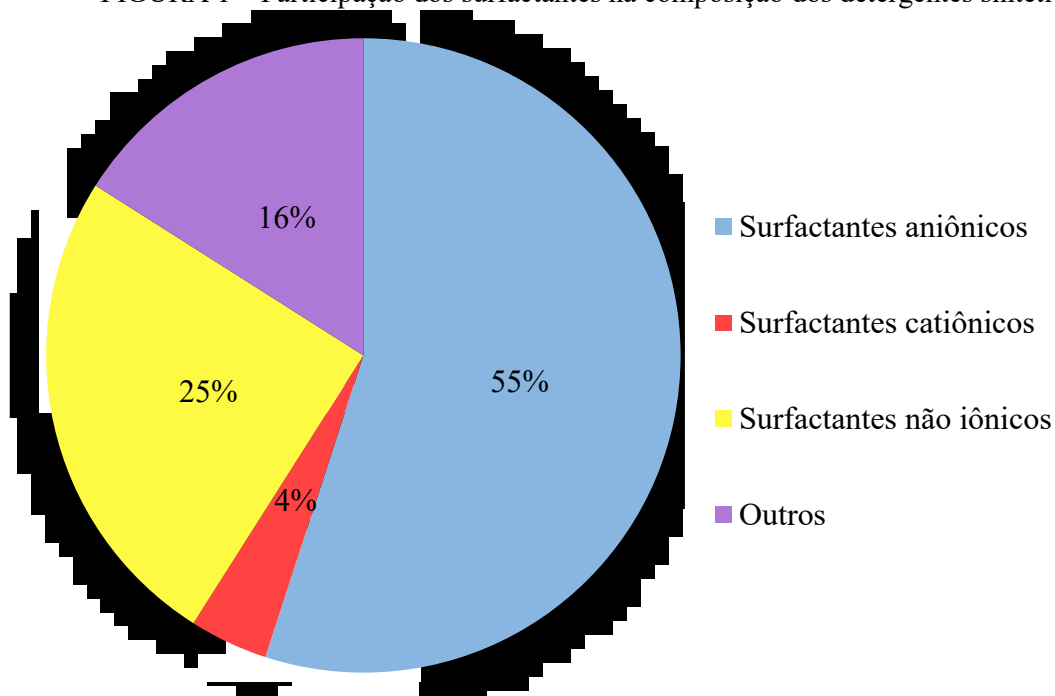
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Surfactantes

Os surfactantes são os principais constituintes da composição dos detergentes comerciais (Figura 1 e Quadro 1). Sendo um composto de produtos de higiene pessoal e de limpeza, seu consumo é extremamente alto em diversos setores industriais, destacando-se na indústria têxtil onde são utilizados, diariamente, para processos de limpeza no local (Cleaning-In-Place – CIP), tanto para a lavagem de filtros quanto para o espaço físico de produção. Além disso, o seu consumo doméstico também é crescente, pois ele está presente em xampus, cremes dentais, cosméticos, loções e clareadores de superfícies (ANDRADE, 2003).

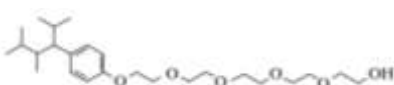



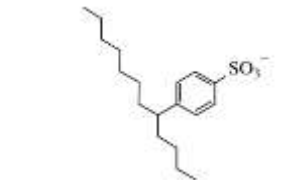

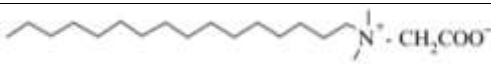

O uso generalizado de surfactantes pode acarretar concentrações relativamente altas nas águas residuárias, sendo $14,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $27,0 \text{ mg L}^{-1}$ em esgotos sanitários e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ em efluentes industriais (CIABATTIA et al., 2009).

FIGURA 1 – Participação dos surfactantes na composição dos detergentes sintéticos.



Fonte: (SUÁREZ et al., 2012)

QUADRO 1 - Classificação geral, exemplos e aplicações de surfactantes.

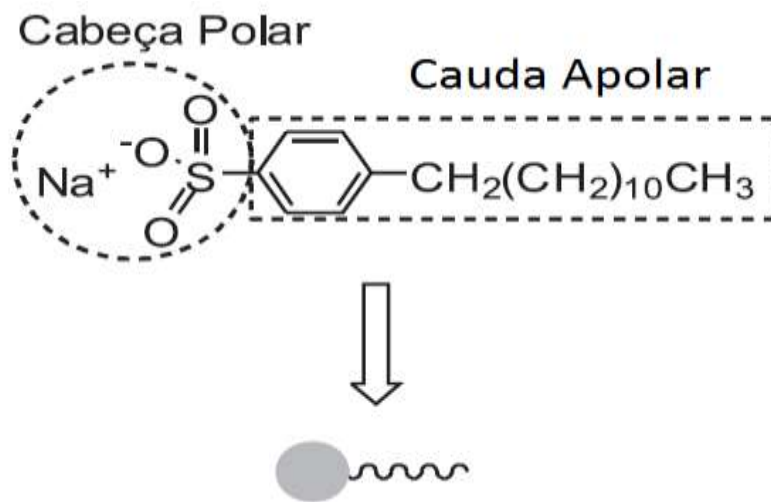
Classificação	Fórmula química estrutural	Aplicações
Surfactantes não iônicos		Xampus, cremes e loções
		
Surfactantes catiônicos		Pastas dentais, cosméticos, antissépticos
		
Surfactantes aniônicos		Detergentes, xampus e esfoliantes
		
Surfactantes anfóteros		Esfoliantes e demais produtos com propriedades dermatológicas
		

Fonte: (ANDRADE, 2003).

Os surfactantes são denominados compostos químicos de superfície ativa (tensoativos) e exercem maior interação entre as moléculas da solução, o que os confere a propriedade de solubilização entre soluções. Os mecanismos de solubilidade e adsorção superficial promovem a emulsificação e dispersão de sólidos no meio aquoso segundo a tendência de interação entre as fases líquido-gasosa (SUÁREZ et al., 2012).

Os tensoativos são compostos químicos anfipáticos que apresentam em sua estrutura molecular características hidrofílicas, representadas por cadeias cíclicas polares e hidrofóbicas, a partir de cadeias lineares contendo 7 a 18 átomos de carbono, Figura 2 (RINALDI et al, 2007).

FIGURA 2 – Estrutura geral do surfactante.



Fonte: (RINALDI et al., 2007).

Eles são classificados segundo a presença de íons na estrutura polar da molécula, assim definidos como iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não iônicos (PREVIDELLO et al., 2006).

O grupo catiônico refere-se a 4% da constituição dos detergentes comerciais, uma vez que quando combinados com surfactantes aniônicos formam precipitados insolúveis e este mecanismo reduz a formação de espumas (JÖNSSON et al., 2000). Eles apresentam baixa capacidade de detergência, com isso, não são aplicados como detergentes e agentes de limpeza para uso doméstico. No entanto, este grupo apresenta propriedades bactericidas e fungicidas e é empregado como desinfetantes hospitalares e cosméticos antissépticos.

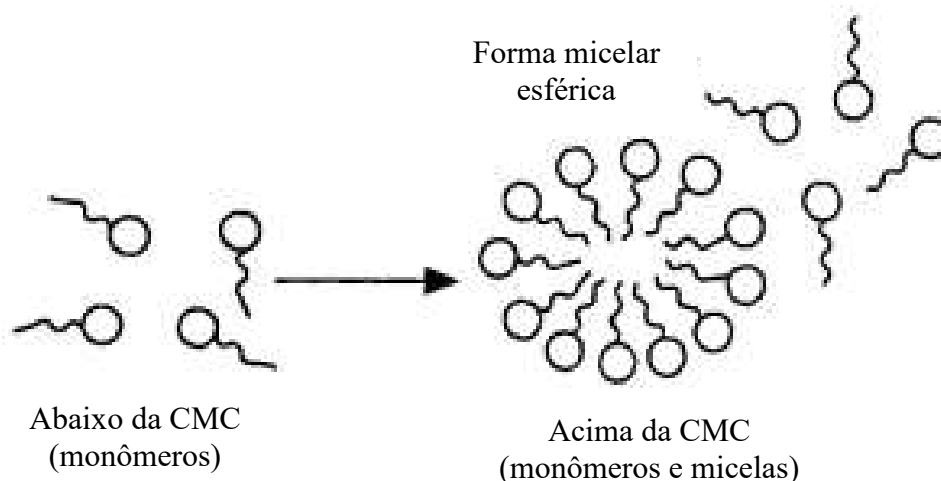
O grupo aniônico corresponde a 80% da constituição dos detergentes e apresentam o grupo apolar composto por sulfatos, carboxilatos, fosfatos e ou sulfonatos. Este grupo apresenta alta capacidade de detergência e é bastante aplicado em produtos de limpeza doméstica e industrial (JORGENSEN; CHRISTOFFERSEN, 2000).

Enquanto que os surfactantes não iônicos constituem a 25% da produção nacional de detergentes sintéticos; eles apresentam características emulsificadoras com menor capacidade de formação de espumas em relação aos aniônicos, porém não são adsorvedores entre as fases da solução

(SUÁREZ, 2014). Este grupo é bastante empregado na fabricação de aditivos plásticos, antioxidantes e detergentes etoxilados (HUANG et al., 2017).

Como mecanismo das forças intermoleculares, os surfactantes com altas concentrações na solução possuem uma tendência de formação de micelas, Figura 3, como sua principal propriedade físico-química. Estas são estruturas formadas por agregados de monômeros dos surfactantes cujo início de formação é denominada concentração crítica micelar (CMC).

FIGURA 3 – Formação de agregados micelares dos surfactantes.



Fonte: (RINALDI et al., 2007).

O mecanismo micelar depende da estrutura da molécula, temperatura e solubilidade da solução (BANI-MELHEM; SMITH, 2012). Além disso, esta propriedade proporciona ao composto diversas aplicações como agentes de detergência, solubilização, lubrificação e espumante. No entanto, a CMC contribui para a alteração das tensões superficiais e interfaciais dos líquidos, pois os agregados micelares, por serem anfipáticos, não dissolvem uniformemente na água que é uma molécula polar, além de proporcionarem uma menor dissolução do oxigênio no meio aquático (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ, 2010).

Segundo Oschmann et al. (2005) a CMC apresenta uma relação inversa ao comprimento da cadeia de hidrocarbonetos – calda alquila apolar. Esta relação com a estrutura da molécula se dá pela facilidade de agregação, assim, em cadeias de menor comprimento, a formação de agregados e sua interação ocorre mais facilmente do que em cadeias apolares de grande

comprimento. Dos grupos iônicos, os surfactantes não iônicos apresentam menor CMC em comparação aos iônicos; dentro desta classificação, os catiônicos geralmente apresentam maior CMC do que os aniônicos, embora o efeito da cadeia polar seja pequeno.

Além disso, a temperatura e a solubilidade da solução também são parâmetros que influenciam a CMC; o aumento da temperatura e da solubilidade promovem menor formação de agregados das moléculas de surfactante; assim a CMC pode ser inversamente relacionada à temperatura e à solubilidade (JÖNSSON et al., 2000).

A formação de micelas ou CMC promove a propriedade de redução da tensão superficial da água/ar, pois as caldas apolares não interagem uniformemente com a água, portanto, sua presença em ambiente aquático pode gerar impactos adversos à fauna aquática na redução da solubilização de oxigênio. Além disso, o teor de surfactantes nos corpos hídricos pode comprometer a qualidade da água por alterar os padrões de qualidade, tais como pH, dureza, dissolução de oxigênio, alterando o equilíbrio ecossistêmico da fauna e flora aquática (LECHUGA et al., 2016). A formação de espumas contribui para o carreamento de sólidos suspensos e impurezas. Ivanković; Hrenović (2010) observaram que as espumas também contribuem para a imobilidade de microrganismos responsáveis pelo processo de depuração dos corpos hídricos e carreamento de gases tóxicos e bactérias patogênicas por serem de material leve.

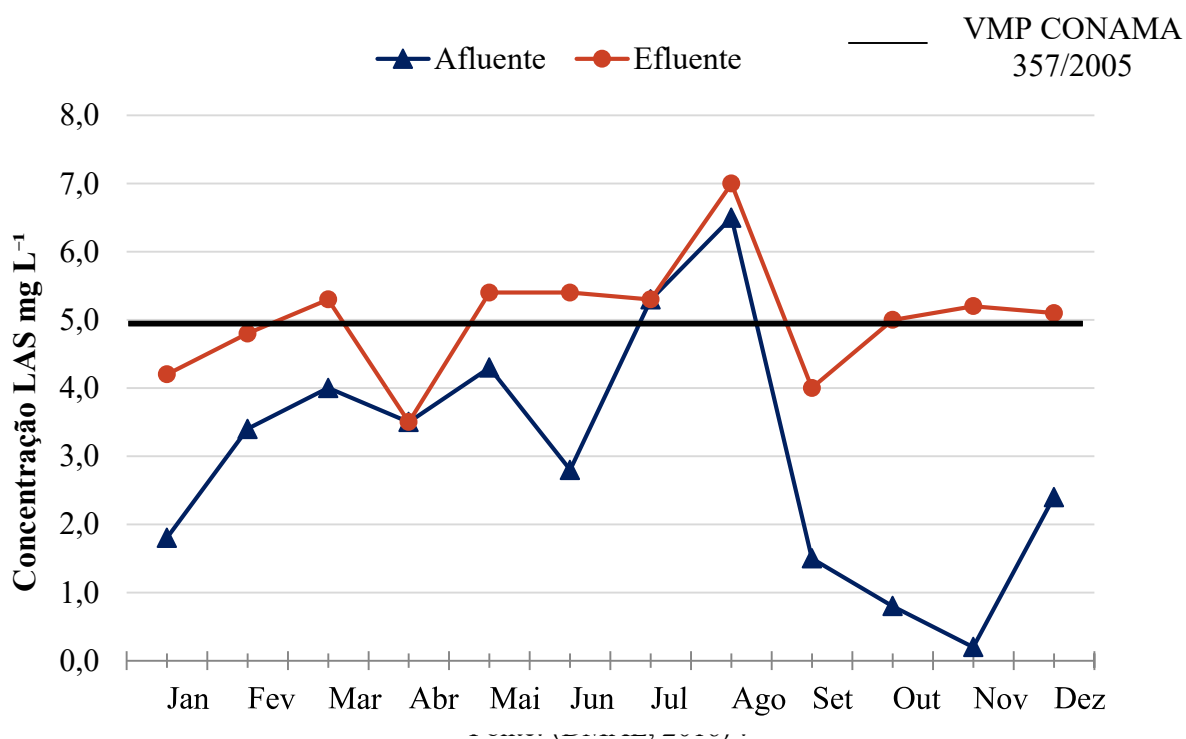
Assim, por serem compostos anfipáticos e apresentarem propriedades de formação de micelas e de espumas, estes compostos são considerados recalcitrantes e, quando não removidos adequadamente nas estações de tratamentos convencionais de esgoto, são lançados ao corpo hídrico receptor e alteram as características físico-químicas da água (LECHUGA et al., 2016), além de estarem associados aos índices de toxicidade e imobilidade da fauna aquática (ANDRADE, 2016).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece concentração máxima permitida de tensoativos a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ em águas superficiais a jusante do lançamento de efluentes tratados em ETES; enquanto no Brasil a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 estabelece $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para substâncias tensoativas com o azul de metileno (MBAS), para águas doces de classe 1; $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ MBAS para águas salinas de classe 1 e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ LAS para águas salobras de classe 1. No Estado de Minas Gerais, a normativa Nº 01 do COPAM/CERH -MG, de 05 de maio de 2008 estabelece um valor máximo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ LAS conjunta para água doce de classe 1 e até $2,0 \text{ mg}$

L⁻¹ LAS para o lançamento de efluentes, exceto para sistemas públicos de tratamento de esgotos sanitários.

No município de Uberlândia, o Decreto nº 13.481, de 22 de junho de 2012 – Programa de Monitoramento de Efluentes não Domésticos (PREMEND) foi criado em 2007 com a finalidade de reduzir a entrada de cargas poluidoras em excesso para a Estação de Tratamento de Esgoto. O Programa é direcionado para setores físicos e jurídicos responsáveis pela geração de efluentes não domésticos lançados no sistema público de esgoto. Neste sentido, o Decreto define o valor máximo de 5,0 mg L⁻¹ de MBAS para lançamento de efluentes não domésticos na rede pública coletora de esgotos. Segundo o Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE), após a determinação deste Decreto, o teor de substâncias tensoativas do afluente e efluente apresentou concentração média de 2,0 a 7,0 mg L⁻¹ LAS da ETE no ano de 2015 (Figura 4).

FIGURA 4 - Concentrações de LAS na ETE de Uberlândia/MG em 2015 após o PREMEND.



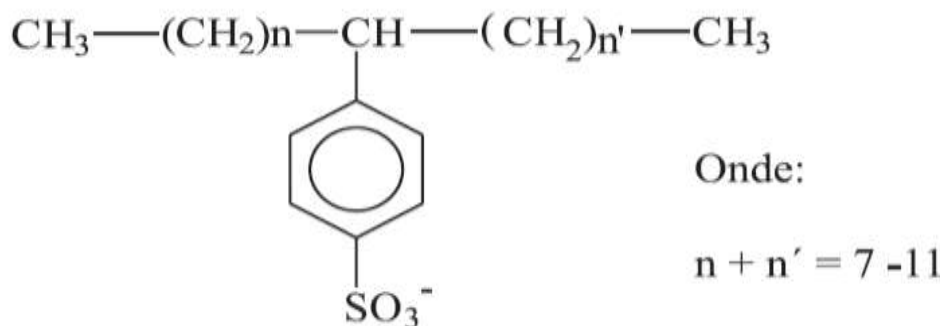
¹ Informações fornecidas por Jader de Oliveira Silva, químico responsável pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto, no Simpósio da Pós-Graduação em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental promovido pelo Programa de pós-graduação de qualidade ambiental da UFU (Uberlândia – MG), em 23 de novembro de 2016.

Da composição destes efluentes não domésticos, o alquilbenzeno linear sulfonado, um surfactante aniônico, é o mais comum. Ele está presente em 55% da produção mundial de detergentes, referente a 2,8 milhões de toneladas ao ano (CAVALCANTE; MARINHO; A. BARBOSA, 2014); além disso, fatores como a propriedade de formação de espumas em reduzidas concentrações e o baixo custo de produção promovem maior diversificação preferencial de consumo, tanto em escala doméstica, quanto industrial (SUÁREZ; DIEZ; RIERA, 2014).

3.1.1 Alquilbenzeno Linear Sulfonado

Os grupos mais comuns nas formulações de detergentes são os que contêm sulfatos ou sulfonados na parte polar de sua estrutura. Dentre estes, destaca-se o alquilbenzeno linear sulfonado (do inglês *Linear Alkylbenzene Sulfonate* – LAS) em função da sua grande concentração em detergentes sintéticos, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 5 (JÖNSSON et al., 2000).

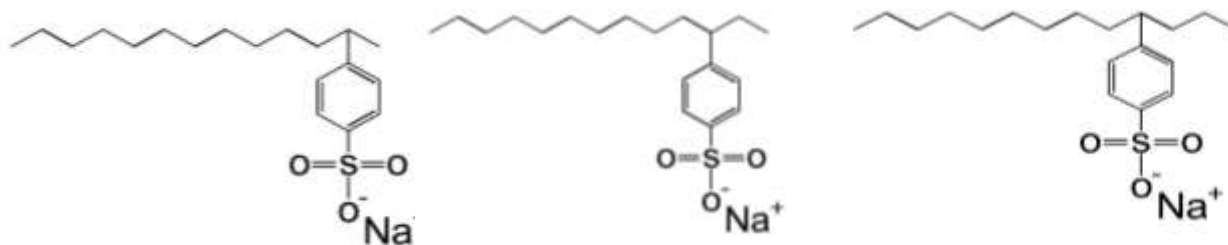
FIGURA 5- Fórmula estrutural do surfactante aniônico LAS.



Fonte: (CAVALCANTE; MARINHO; BARBOSA, 2014).

O LAS é formado por uma cadeia aromática sulfonada, o que garante a polaridade da estrutura molecular, enquanto que a estrutura linear de hidrocarbonetos ligada ao grupo polar confere a apolaridade do composto anfipático (JÖNSSON et al., 2000). Além disso, ele pode ser encontrado a partir de uma mistura isômeros, com variações das posições do anel aromático sulfonado na cadeia linear alquílica a exceção dos grupos terminais, e de homólogos, a partir da variação do comprimento da estrutura linear de hidrocarbonetos com quantidade de carbonos variando de 10 a 14 átomos, Figura 6 (FARIA, 2015).

FIGURA 6 - Principais homólogos do LAS



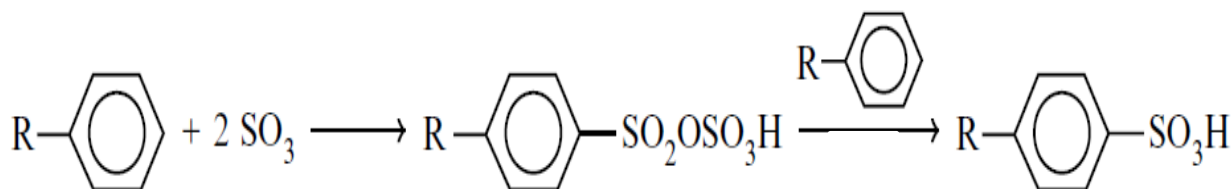
Fonte: (FARIA, 2015).

Quanto à formação crítica micelar, o LAS apresenta concentrações em torno de 650,0 mg L⁻¹ (*Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European Household Cleaning Products* HERA 2007). Este valor é influenciado pelo posicionamento do grupo fenila na cadeia alquílica. Verge et al (2000) observaram que concentrações de LAS em torno de 640,0; 173,0; e 37,0 mg L⁻¹ em solução aquosa foram suficientes para a formação do agrupamento de micelas do composto C10, C12 e C14, respectivamente. Assim, os valores de CMC podem ser menores quando o grupo fenila se encontra mais próximo das extremidades da cadeia alquílica, e maior valor quanto mais próximo da região central.

O LAS é obtido pela reação de sulfonação do linear alquilbenzeno (LAB), Reação 1, correspondendo a alquilação de Friedel-Crafts conhecida como substituição, no qual a molécula orgânica reage com ácido concentrado forte, ácido sulfúrico concentrado ou sulfito gasoso, e seus produtos são substituídos por grupos sulfônicos. Esta substituição promove a *p*-sulfonação a partir das ramificações do grupo alquila em função do volume do alquilbenzeno.

A presença de catalisadores como soda cáustica, ácido fluorídrico e óxidos metálicos acelera a reação de neutralização do ácido sulfônico promovendo a formação de grupos alquilas, conhecido como LAS (JÖNSSON et al., 2000).

Reação 1: Reação de sulfonação do LAB.

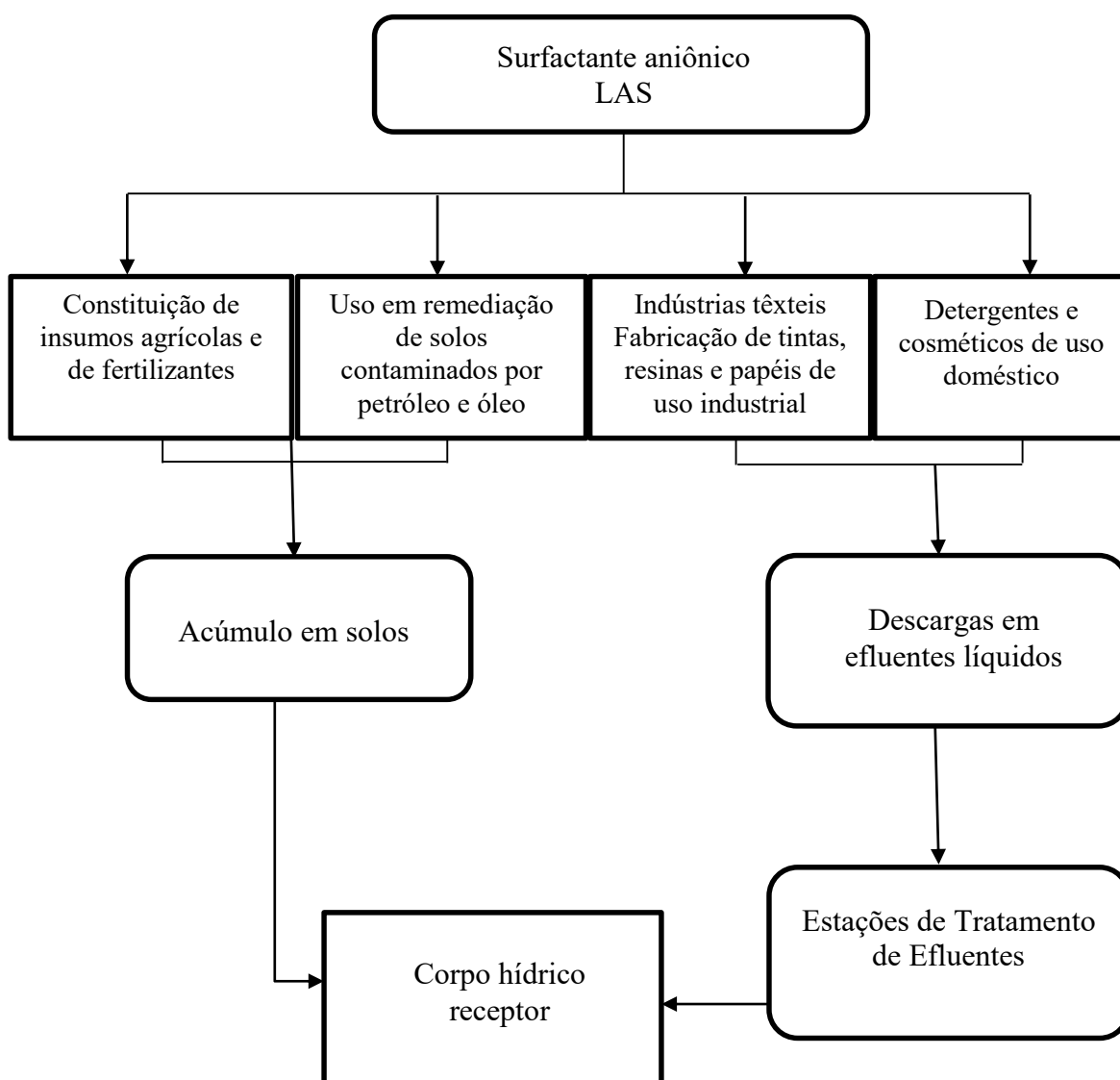


Fonte: (JÖNSSON et al., 2000)

3.1.2 LAS no ambiente

As vias de inserção do LAS no ambiente são mostradas na Figura 7. As fontes de entrada predominam por meios de produção industrial para a constituição dos detergentes e fertilizantes; estes são dispostos tanto nos solos quanto em esgotos sanitários. Com o escoamento superficial e subterrâneo das chuvas no solo e com a falta de tratamento destes constituintes nas estações de tratamento de esgoto, o LAS é encontrado nos cursos hídricos, de forma estrutural quase inalterada (LECHUGA, 2016).

FIGURA 7 - Caminhos de inserção do LAS no ambiente.



Fonte: Adaptado de Andrade (2016).

A adição do tensoativo LAS em solos é bastante utilizada como técnica de extração de óleos e combustíveis, devido a sua capacidade de formação de micelas (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ, 2010). Desta forma, os agregados micelares são adsorvidos nas cadeias apolares presentes em lipídeos e em hidrocarbonetos, promovendo assim a extração destes tóxicos. Além disso, o LAS é encontrado na constituição de produtos agrícolas, insumos e fertilizantes, devido a sua capacidade tensoativa e de adsorção entre o solo e a rizosfera. O surfactante acumulado pode alterar a permeabilidade do solo, alterando tamanho e a adsorção das partículas, argilas e ácidos húmicos. O seu excedente pode ser percolado pelas chuvas e atingir o corpo hídrico (ANDRADE, 2016).

O consumo industrial e doméstico de surfactantes também é uma via de inserção do composto no ambiente. As concentrações de LAS no esgoto sanitário variam de 1,0 a 18,0 mg L⁻¹ (SUÁREZ et al., 2012) e em efluentes de lavanderias sem tratamento a escala industrial, suas concentrações equivalem a 250,0 mg L⁻¹ (MUNGRAY; KUMAR, 2008). Estas concentrações tanto no solo quanto em efluentes líquidos, quando não removidas são lançadas no corpo hídrico receptor gerando impactos adversos à qualidade da água.

A partir da estrutura química do LAS questões quanto à sua remoção e os danos que podem causar ao meio ambiente e à saúde quando lançados em corpos de água podem ser esclarecidas. A toxicidade do LAS é crescente conforme o tamanho da cadeia linear de sua estrutura (CAVALCANTE; MARINHO; A. BARBOSA, 2014). Além disso, a degradabilidade do composto depende da posição do anel aromático na cadeia alquílica linear, uma vez que, este radical favorece menor biodegradabilidade quando posicionado em isômeros externos (CHATTOPADHYAY; MITTAL, 1996).

Neste contexto, o método para determinação da biodegradabilidade dos surfactantes aniônicos foi estabelecido pela Portaria do Ministério da Saúde nº 120 de 24 de novembro de 1995, pela Secretaria de Vigilância Sanitária, no qual foi adotado como referência o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1995). Este método baseia-se na análise do comportamento do composto a dosagens de concentrações próximas da condição real encontrada em efluentes em ambientes aeróbios. Assim, vários destes estudos comprovam a toxicidade do LAS em organismos aquáticos e são desenvolvidos em relação a biodegradabilidade do composto no meio ambiente.

Tolls et. al. (1999) avaliaram a toxicidade do LAS em peixes de espécie *Pimephales promelas*, a partir de extrações de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ do tensoativo onde observaram que o composto foi adsorvido nas guelras dos organismos. Além disso, Jorgensen et al. (2000) avaliaram a toxicidade do LAS em plânctons de água doce, durante 5 dias com variações de concentrações $0,1$ a $50,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os autores observaram que organismos ciliados heterotróficos foram reduzidos em 100% nas 36 horas a concentrações de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ sendo estes selecionados como os mais sensíveis do experimento. Enquanto que os outros organismos também sofreram reduções em média de 50% da população para concentrações de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Enquanto, Tanaka e Nakanishi (2001) avaliaram a toxicidade do LAS em crustáceos *Daphnia galeatem* soluções com concentrações de LAS 12:1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, após dois dias de exposição, observaram que $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ de LAS foi o suficiente para imobilizar 50% dos indivíduos.

3.1.3 Degradação do alquilbenzeno linear sulfonado

A complexidade estrutural composta por grupos fenilas e cadeias alquílicas dos surfactantes torna-os de difícil remoção (WAHLBERG; RENBERG; WIDEQVIST, 1990). A capacidade de formação de micelas promove maior adsorção com outros compostos orgânicos, como fosfolipídios, proteínas e ácidos graxos, afetando diretamente a atividade biológica (JÖNSSON et al., 2000). Desta forma, é primordial a remoção efetiva de surfactantes e de outros compostos recalcitrantes do esgoto sanitário.

Dentre os estudos que avaliaram a remoção do LAS por processos biológicos, Hamada et al. (2011) observaram que em sistemas de tratamento aeróbio, o LAS é adsorvido no lodo e parte é mineralizada pelos microrganismos a gás carbônico e água, com a liberação do intermediário metabólico mais tóxico do que o inicial. Em adição, não há uma forma eficiente de destinação do lodo com o LAS adsorvido e deste intermediário da biodegradação aeróbia.

Quanto a remoção anaeróbia, Bonfim et al. (2016) obtiveram 80% a 90% de eficiência de remoção do LAS em 8 células de reatores UASB com volume de 810 m^3 . Para isso, eles avaliaram as concentrações de LAS a jusante do experimento em épocas de chuvas e secas e acoplaram este tratamento secundário com lagoas de polimento a fim de favorecer a biodegradação do lodo

anaeróbio com os agregados micelares do surfactante aniônico. Com isso, concluíram que o processo anaeróbio do LAS pode ser uma alternativa de remoção, mas há necessidade de novos estudos relacionados aos fatores químicos e biológicos que influenciam a degradação do composto, tais como tempo de detenção hidráulica (TDH) e nível de substrato.

Neste sentido, Andrade (2016) avaliou a influência da variação do TDH de 8 a 12 horas em reator anaeróbio de leito fluidificado para remoção de LAS em água residuária de lavanderia. O autor observou que a adição do etanol como fonte de substrato influenciou diretamente na remoção do surfactante, principalmente em TDH de 12 horas com 99% de remoção de LAS para $22,5 \pm 5,9$ mg L⁻¹. No entanto, a concentração de surfactante foi tóxica para alguns gêneros de bactérias.

Ainda sobre a degradação anaeróbia, Granatto (2017) avaliou a remoção de LAS em reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) com TDH de 36 horas. A autora observou diminuição do tamanho dos grânulos em função da operação do reator e remoção de 56,2% de LAS para $6,189 \pm 3,25$ mg L⁻¹ no esgoto sanitário.

Em relação aos processos avançados, Vasconcelos e Gomes (2017) avaliaram a aplicação da oxidação química de H₂O₂ com a incidência da radiação UV em tratamento de efluentes de lavagens de automóveis. Para isso, os autores utilizaram um reator em escala de bancada, com volume útil de 350,0 mL adaptado a uma luz UV, alimentado pelo efluente bruto de lavagem de carro com DQO inicial de 121,3 mg L⁻¹ e teor de surfactantes de 1,6 mg L⁻¹. Foi observado que os melhores resultados de remoção foram obtidos a pH de 2,0 e com a adição de 700,0 mg L⁻¹ de H₂O₂. No entanto, os custos para este tratamento ainda são elevados e há necessidade de controle do pH após o tratamento, uma vez que, para o seu reúso deve-se atingir o pH ideal neutro.

Oschmann et al (2005) avaliaram a retenção do sódio dodecil sulfonado, SDS, (90% de LAS) em águas cinzas por reatores de membranas submersas MBR de fibra oca. Os autores aplicaram uma concentração inicial de 2,0 mg L⁻¹ de SDS e pequenas dosagens de argila no efluente para favorecer a adsorção dos ácidos húmicos e dos agregados micelares. As membranas utilizadas foram caracterizadas de ultrafiltração, com diâmetro de corte de 0,04 µm ou 10 KDa, área útil de 0,047 m² e fluxo de permeabilidade hidráulica de 63,83 L m² h. Nestas condições, foram obtidos remoções de 70% do SDS com as dosagens de argila e 45% na ausência da argila. Além disso, foi observado que os ácidos húmicos interferem na formação do *fouling*, por meio da adsorção e

complexação das micelas dos surfactantes; a adição da argila foi fundamental para a adsorção dos ácidos húmicos, competindo com os agregados micelares e reduzindo a formação da torta da superfície das membranas.

Quanto à influência do material das membranas, Kowalska et al. (2008) analisaram a remoção de LAS com a variação de quatro tipos de materiais suporte: polisulfona, poliestersulfona e pelicon modular. O sistema foi empregado em sistemas de membranas de 5,0 a 30,0 kDa de diâmetro de corte e alimentado com 20,0 mg L⁻¹ de LAS. A maior eficiência de remoção do percentual da concentração de LAS (30%) foi observada no reator com membranas de poliestersulfona, por este ser uma material inerte e hidrofóbico, que contribuiu para maior associação com as caldas apolares dos surfactantes e maior retenção do concentrado.

No Brasil, 70% das estações de tratamento de efluentes adotam os processos anaeróbios, principalmente em grandes cidades, sendo que a remoção de surfactantes por este processo é insignificante (SPERLING, 2016). Neste sistema, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA) são combinados com flotação, onde a injeção de ar no efluente na presença de surfactantes gera a formação de espumas sobre o meio. Esta espuma formada quando lançada em corpos receptores contribui para o maior carreamento de sólidos suspensos, podendo aumentar a turbidez e reduzir a infiltração de luz no meio aquático. Em alguns sistemas operacionais das ETE são adicionados produtos anti-tensoativos no efluente como forma de reduzir as espumas. No entanto, esta reação é passível da formação de subprodutos e podem ser recalcitrantes no ambiente aquático. Com isso, torna-se necessário a adoção de tecnologias no sistema terciário ou secundário para o tratamento dos efluentes.

Neste contexto, o processo de remoção dos compostos presentes nos detergentes deve ser estudado. O Quadro 2 apresenta as principais técnicas de remoção de surfactantes utilizadas pela literatura entre os anos 2004 a 2015. Destes, destaca-se a tecnologia por sistemas de membranas que são fundamentais para tratamentos de efluentes e para a reutilização dos resíduos, além de se mostrarem eficientes em contaminantes de baixos pesos moleculares e recalcitrantes.

QUADRO 2 – Levantamento bibliográfico dos principais estudos de remoção de surfactantes.

Referência	Objetivo	Configurações	Alimentação	Resultados
Duarte et al. (2010)	Analisar a remoção de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF)	RALF preenchido por espuma de poliuretano combinado a lodo de reator UASB	TDH de 12 horas, alimentado por solução de LAS a $1,5 \times 10^3$ mg.	40% de remoção de LAS na ausência de substratos e eficiência de remoção de DQO de 32%.
Okada et al. (2014)	Comparar a biodegradação do LAS em efluente de lavanderia por reator UASB	Reator UASB escala de bancada com volume de 0,65 L	TDH de 35 horas, alimentado por 30 mg.COD.L ⁻¹ metanol e de etanol. Solução de LAS a $10,0 \pm 3,0$ mg L ⁻¹ e efluente de lavanderia a $11,0 \pm 3,0$ mg L ⁻¹ de LAS	Maior biodegradação em efluente de lavanderia ($82 \pm 9\%$) enquanto que, apenas com a solução de LAS a eficiência de remoção foi de $45 \pm 6\%$.
Faria (2015)	Análise da remoção de LAS de água residuária de lavanderia por reator EGSB.	Reator EGSB com volume útil de 1,8 L; operado em condições mesófilas.	TDH de 36 horas, alimentado pela diluição da água residuária em esgoto sanitário a concentração inicial de 20,0 mg L ⁻¹ .	Remoção de 69% de LAS, sendo 67% por degradação e 2% por adsorção do meio suporte.
Kos; Perkowski; Zylła (2011)	Decomposição do LAS por processos avançados em sistemas de fluxo.	O ₃ + UV; UV + H ₂ O ₂ ; H ₂ O ₂ + O ₃ ; O ₃ + H ₂ O ₂ + UV; O ₃ + radiação ionizante	Efluente de lavanderia a concentração de 25,0 mg L ⁻¹ de tensiômetros.	Melhor eficiência em amostras expostas a radiação UV e ozonização simultâneas.
Salgado et al. (2009)	Remoção de surfactantes e por Fenton	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ e UV/H ₂ O ₂	Efluente sintético a 15,0 mg L ⁻¹ MBAS de surfactantes	30% de remoção de surfactantes
Paula (2014)	Avaliar a eficiência da oxidação convencional para a redução de DQO em efluentes de lavagens de carros	Reservatório de 250 L de capacidade acoplado ao ozonizador com produção de 1,8 g.L ⁻¹ operado a 10 fluxos.	Adição de carvão ativado no meio reacional, DQO inicial de 231,7 mg L ⁻¹ .	Baixa redução de DQO (1,5%) e custos de operação mais elevados com o ozonizador e carvão ativado.
Suárez, Leticia. et al., (2014)	Avaliação da eficiência da ultrafiltração de componentes de detergentes	Reator de membranas de cerâmica ultrafiltração com diâmetro de corte de 5kDa, área útil de 0,245 m ² , operadas a variação de pressão de 0,4 a 0,6 bar	Amostras de sódio dodecil sulfonado (90% LAS): 0.02%; 0.08%; 0.1%; 0.2%; 0.6% w/w com volume total de 15,0 L	Melhor eficiência na faixa de 0,6 bar a redução de 75% da concentração de SDS com fluxo de 700L (h m ²) ⁻¹
Kowalska, Izabela. et al., (2006)	Análise da influência da temperatura na ultrafiltração de detergentes por membranas	Membranas de poliestersulfona e celulose sob variação de pressão transmembrânica de 0,20 a 0,50 MPa	Concentração inicial de SDS de 0,1 a 0,3 g.L ⁻¹ e variação de temperatura de 15° a 55°C	Retenção de 70% de SDS a temperatura de 25°C para membranas de poliestersulfona. Enquanto que a de celulose obteve 62% de retenção.
Fernández, Eva. et al., (2004)	Retenção de LAS em membranas de cerâmica	Ultrafiltração 10 KDa de cerâmicas tubulares com variação de pressão de 0,04	Variação da temperatura de 20 a 40 °C Área útil de 0,55 m ² .	Retenção de 60 a 70% com relação estatisticamente alta com a concentração inicial de SDS

Fonte: Autora (2016)

3.2 Poluentes emergentes – PE

Poluentes emergentes são definidos como compostos orgânicos persistentes de crescente consumo encontrados em efluentes líquidos, que quando lançados *in natura* em corpos hídricos receptores sem tratamento adequado aumentam o potencial de causar impactos adversos mesmos em concentrações na faixa de nanogramas (ng) (HESPANHOL 2015). Considerando uma futura regulamentação, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, United States Environmental Protection Agency-USEPA) apresenta a seguinte definição para os PE,

[...] poluentes que, atualmente, não são incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre a toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários ambientes (USEPA, 2011).

A complexidade e onerosa detecção e quantificação dessas substâncias em diferentes matrizes, justifica a ausência de monitoramento frequente, o que dificulta ou atrasa a implementação de legislações vigentes (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Devido aos impactos adversos destes contaminantes, tais como, genotoxicidade, perturbação endócrina e toxicidade aquática, torna-se relevante a demanda por tecnologias de controle e remoção (HALLING-SØRENSEN et al., 1998). Além disso, estudos constantes são necessários tanto para alcançar a quantificação destes compostos em diferentes matrizes, quanto no desenvolvimento de tecnologias de remoção.

No âmbito legislativo regulamentador, os órgãos de monitoramento e controle destes poluentes em nível internacional são a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), Parlamento Europeu da União Européia (UE), Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (ODCE) (CHATTARAJ; DAS, 1996).

Em 2002, a USEPA criou uma lista de poluentes emergentes mais encontrados nos Estados Unidos, sem regulamentações e que necessitam de controle devido à alta capacidade de causarem impactos no ambiente. É uma lista de prováveis candidatos a contaminantes (do inglês, *Contaminant Candidate List-CCL*) no qual, em 2016, foram incluídos colesterol, metacloro,

cotina, beta-sitosterol e 1,7-dimetilxantina em águas superficiais; e bisfenol-A, cafeína, trifosfato e diclofenaco de sódio em águas subterrâneas (FOCAZIO et al., 2016).

Segundo a Diretiva 2000/60/CE em 23 de outubro de 2000, o Parlamento Europeu definiu um instrumento jurídico de gestão de recursos hídricos com o órgão ambiental Europeu. Este órgão listou mais 560 contaminantes emergentes a limites máximos de 10 ng L⁻¹ nos cursos hídricos superficiais e subterrâneos como prioridades de controle, movido a capacidade de bioacumulação e toxicidade.

No México, foram identificados como principais contaminantes nas águas superficiais: herbicidas, pesticidas, fármacos e detergentes. Estes compostos causaram impactos adversos a qualidade biológica tanto em crescimento, quanto na reprodução dos peixes.

No Brasil, os principais micropoluentes emergentes são listados como interferentes endócrinos, pesticidas e surfactantes (PEREIRA, 2011). A OMS apontou que antibióticos nas águas superficiais promoveriam a resistência de genes a fármacos, sendo estes um desafio para a saúde pública. Em 2016, Souza et al. observaram faixas de concentrações de 0,16 a 2,70 ng L⁻¹ de éteres difenólicos polibromados, compostos organobromados, em sedimentos do ponto de recarga do Aquífero Guarani, no município de Ribeirão Preto/SP. Os autores ressaltaram que estas concentrações tem risco potencial de contaminação em todo o aquífero, a partir da bioacumulação do contaminante em organismos aquáticos.

Além disso, os poluentes emergentes correspondem a variedade de compostos originados da constituição de fármacos, insumos agrícolas, produtos de limpeza, sendo alguns apresentados no Quadro 3.

QUADRO 3 – Classes e representantes de poluentes emergentes

Grupos	Exemplos
Fármacos	Hormônios sintéticos, diclofenaco, cafeína
Pesticidas	Atrazina, triclosan, lindano
Produtos químicos	Alquilfenóis, bisfenol – A
Antissépticos	Triclosan, clorofeno
Surfactantes e metabolitos	Alquilfenol etoxilatos, 4-nonilfenol
Aditivos de combustíveis	Éteres dialquícos

Fonte: (HESPANHOL, 2015)

3.2.1 Fármacos

Dentre os grupos de PE alguns representantes da classe de produtos farmacêuticos como anti-inflamatórios, antibióticos e cafeína, estão recebendo atenção considerável por causa de seus impactos ambientais, especialmente pela sua ocorrência, persistência e risco para a vida aquática e para os seres humanos (EVGENIDOU et al. 2015).

Os fármacos estão presentes nos efluentes em ETEs a 0,10 a 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e em águas superficiais na faixa de 0,02 e 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ (FOCAZIO et al., 2016). Destes compostos, se destacam em águas superficiais, os interferentes endócrinos com 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$; anti-inflamatórios a 200,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e cafeína a 0,07 a 126,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ (FERREIRA, 2005; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Estes fármacos são compostos emergentes por serem xenobióticos e por apresentarem alta persistência no ambiente, além da sua baixa eficiência de remoção nos tratamentos convencionais, gerando efeitos toxicológicos na fauna aquática e nos seres humanos (FOCAZIO et al., 2016)

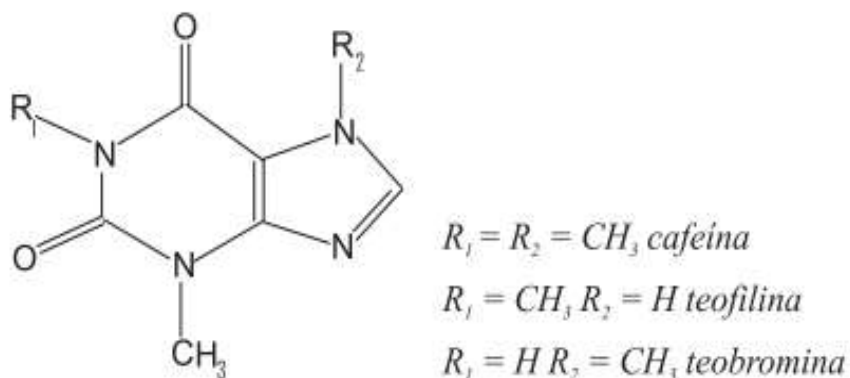
Segundo a USEPA (1998), os hormônios são agentes exógenos responsáveis pela maturação e desenvolvimento do corpo humano e animal, por meio da síntese, secreção e transporte de hormônios naturais do corpo.

A partir do princípio da homeostasia, os interferentes endócrinos podem ser tanto desreguladores quanto moduladores, dependendo da gravidade e da reversibilidade do efeito de interferência nos organismos (HUHNERFUSS, H, 2004).

A cafeína, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, é um composto bastante ingerido também na constituição de fármacos, antigripais, analgésicos, bebidas e estimulantes, como chá, café, refrigerantes e entre outras. Nos recursos naturais, ela é encontrada em mais de 63 espécies de plantas e ervas associadas aos grupos teofilina e teobromina (FERREIRA, 2005).

Os grupos mais comuns nas formulações da cafeína são os alcalóides que contém 1,3,7-trimetilxantina na estrutura, apresentada na Figura 8, este composto apresenta peso molecular de 194,19 g mol^{-1} , pKa de 10,40 e solubilidade em água de 21,60 mg L^{-1} a 25°C.

FIGURA 8- Fórmula estrutural da cafeína.



Fonte: (FERREIRA, 2005)

Este estimulante após consumido e metabolizado pelo organismo, é excretado 1% pela urina, sendo encontrado na concentração média em efluentes de 0,07 a 126,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, em águas superficiais de 0,14 a 1,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ e em águas subterrâneas de 0,23 $\mu\text{g L}^{-1}$ (FERREIRA, 2005). O consumo mundial deste fármaco em bebidas como café, chás e refrigerantes corresponde a 70,00 mg dia⁻¹ por pessoa, com concentrações médias de 100,00; 10,00 e 40,00 mg de cafeína, respectivamente.

Este fármaco é um estimulante que tem ação farmacológica no sistema nervoso central, cardiovascular e promove a homeostasia de cálcio no organismo. Sendo que estes estimuladores sistêmicos e homeostáticos em ambientes aquáticos também apresentam capacidade de alteração da atividade de enzimas do sistema endócrino, nervoso e imunológico na fauna aquática.

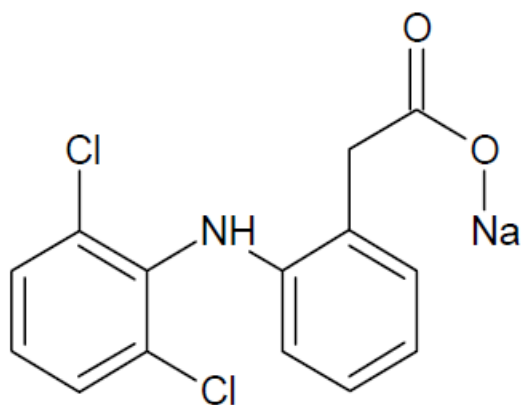
Neste contexto, devido a ampla presença nos ambientes aquáticos, muitos trabalhos utilizam este composto como indicador químico da atividade antrópica no ambiente (SEILER et al., 1999; BUERGE et al., 2003, FROEHNER et al., 2010 e 2011). Como o estudo de Ferreira (2005) que avaliou o uso da cafeína como indicador da alteração da qualidade da água da Bacia de Leopoldina e na Baía de Guanabara/RJ. O monitoramento foi realizado em pontos do curso hídrico e apontados plumas de contaminação de cafeína na faixa de 160 a 357 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas águas superficiais, e especificamente 134 a 147 $\mu\text{g L}^{-1}$ na Baía de Guanabara, tornando a cafeína como um indicador das descargas de efluentes. Além do trabalho de Froehner et al. (2011), que detectou trechos com teores de 0,1 a 0,7 mg L⁻¹ nos cursos superficiais dos rios Iguaçu e Barigui da Região Metropolitana

de Curitiba. No mar Mediterrâneo, a concentração de cafeína foi detectada na faixa de $87,0 \text{ ng L}^{-1}$ (WEIGEL et al., 2002 e 2004).

Além da cafeína encontrada nas formulações de fármacos, o diclofenaco de sódio se insere aos grupos de anti-inflamatórios não esteroidais, também de alto consumo e com efeitos ecotoxicológicos por meio da capacidade homeostática. Segundo suas propriedades físico-químicas, o composto apresenta baixa propriedade ácida, com pK_a de 4,2; a solubilidade variável de acordo com o pH do meio, sendo este solúvel em água e em tampão fosfato a pH 6,8 e insolúvel a pH 1,2. Em relação a solubilidade, a dose do fármaco quando ingerida nos seres humanos é insolúvel no trato gastrointestinal, sendo esta propriedade um fator limitante de absorção, excretado pela urina e encontrado nos efluentes com concentrações nas faixas de $5,0 \mu \text{ L}^{-1}$ a $200,0 \mu \text{ L}^{-1}$ (SCHWEIGER et al., 2004).

O diclofenaco de sódio é derivado do ácido fanilacético, cuja fórmula molecular, Figura 9, é $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$ e massa molecular de $318,0 \text{ g mol}^{-1}$.

FIGURA 9 – Fórmula estrutural do diclofenaco de sódio

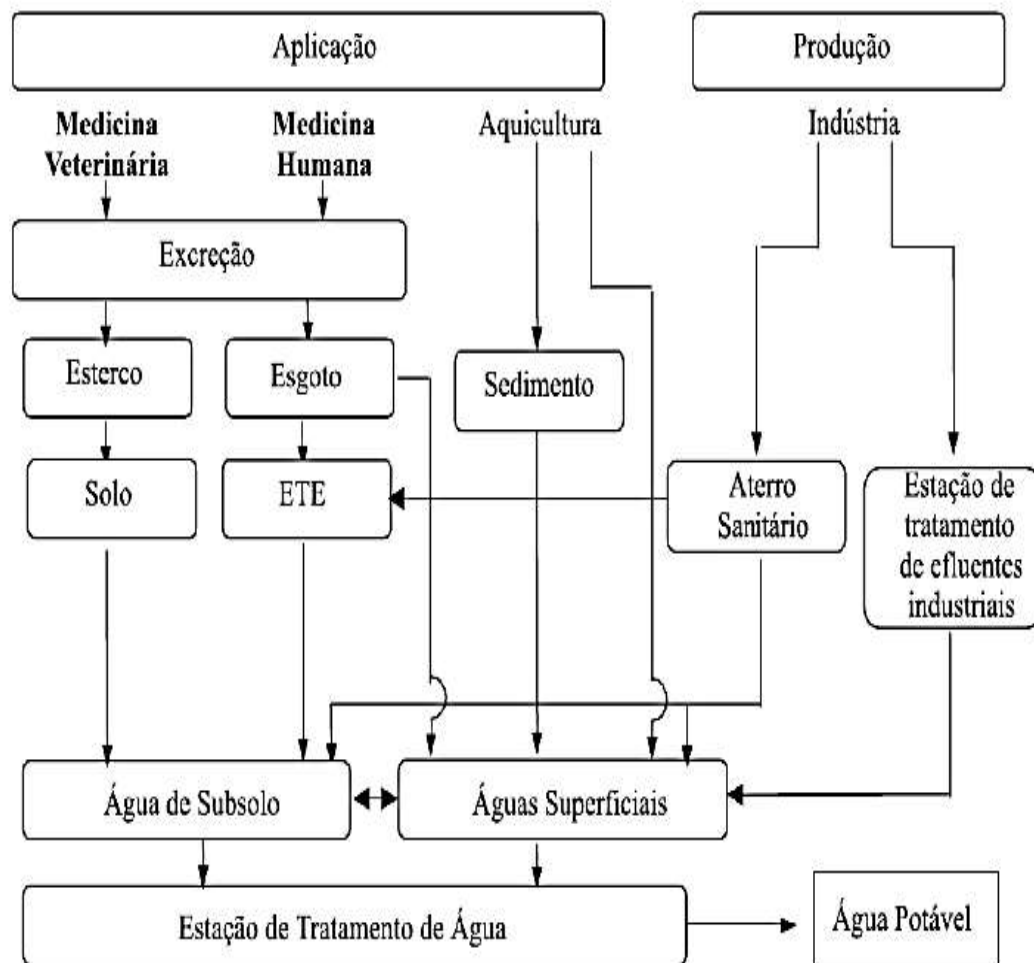


Fonte: (RADJENOVIC, 2008)

As principais vias de entrada do diclofenaco de sódio e da cafeína no ambiente são apresentadas na Figura 10. Estes mecanismos se iniciam a partir da produção industrial e do consumo, tanto para a medicina veterinária quanto a humana. Ele pode ser encontrado por meio de fontes biológicas, como na urina ou plasma sanguíneo, mas também por fontes naturais, como em águas superficiais e subterrâneas.

O principal meio de entrada deste fármaco no ambiente aquático é por meio de lançamentos clandestinos de efluentes, descartes de medicamentos e excreções por meio de fezes e urinas no solo ou à jusante das descargas em estações de tratamento de esgotos, pelo fato de apresentar alta persistência no ambiente, o diclofenaco e a cafeína permanecem inalterados no curso hídrico.

FIGURA 10 - Vias de inserções do diclofenaco de sódio e cafeína no ambiente.



Fonte: (BILA, 2003)

Com ênfase na quantificação de fármacos no ciclo de uso da água, Pinê et al (2017) realizaram um estudo para avaliar a concentração de diclofenaco, naproxeno em águas superficiais localizadas em Tres Lagoas, Mato Grosso do Sul, a partir de monitoramento de temperatura, pH e oxigênio dissolvido, durante 12 meses. Os autores observaram que a temperatura se relacionou inversamente com a concentração dos anti-inflamatórios, além disso, detectaram-se altas

concentrações de diclofenaco de sódio na jusante da estação de tratamento de efluentes e maior concentração de naproxeno e cafeína na foz do córrego principal da bacia estudada, podendo indicar possíveis contaminações nestes pontos de amostragens.

Em relação a toxicidade do diclofenaco em organismos aquáticos, foi observado níveis de toxicidade aguda de 11,45 mg L⁻¹ para bactérias *Vibrio fischeri* EC50, e 22,43 mg L⁻¹ para *D. magna*. Além disso, foram detectadas alterações renais e nas brânquias de peixes trutas arco-íris a concentrações de 5,0 µg L⁻¹ por meio de testes histopatológicos e toxicidade crônica em espécies *Ceriodaphnia dubia* e peixes zebra com 1,0 mg L⁻¹ e 4,0 mg L⁻¹, respectivamente (SCHWEIGER et al., 2004). Por meio destes impactos adversos, as abordagens de estudos da remoção destes fármacos são fundamentais.

3.2.2 Remoção dos fármacos

O consumo dos produtos farmacêuticos pela sociedade pode resultar na sua ocorrência em efluentes, águas superficiais, lodo, plantas e nos seres vivos. Dentre as principais fontes de contaminação, pode-se citar o uso irracional de medicamentos e as descargas de águas residuais no meio ambiente (LANGFORD; THOMAS, 2011). Por apresentarem atividades farmacológicas potentes, sua forma e metabólitos são inalterados pelas estações de tratamento, com isso a sua presença como misturas complexas nas águas de superfície traz grandes riscos para os organismos aquáticos (ZUCATTO 2009).

No Brasil, as estações de tratamento de esgoto geralmente empregam processos biológicos como principal tecnologia, principalmente para reduzir a carga de poluentes orgânicos. No entanto, estes sistemas de tratamento convencionais não são projetados para remover especificamente fármacos presentes no esgoto sanitário, em razão das baixas concentrações (na faixa de ng e µg) e pela natureza química resistente destes compostos (USEPA, 2009).

Além disso, a alta diversidade destes poluentes acarreta também na diversificação de tecnologias de tratamento, tais como Processos Oxidativos Avançados (POA), Separação por Membranas e Processos Físicos, especialmente Adsorção em Carvão Ativado e Fotodegradação com UV. Além de configurações conjugadas destes processos; sendo que a melhor tecnologia selecionada é feita em relação ao destino do uso pretendido para o efluente tratado. No Quadro 4 são apresentados os principais processos de tratamento para o diclofenaco de sódio e cafeína.

QUADRO 4 – Revisão bibliográfica da degradação de fármacos.

Referência	Objetivo	Configurações	Alimentação	Resultados
(GHAUCH; ABOU ASSI; BDEIR, 2010)	Avaliar a remoção do diclofenaco em solução aquosa por corrosão metálica	Corrosão do ferro metálico com propriedade de adsorção do fármaco	Condições óxidas e anóxicas com testes em Fe0 micrométrico e em Fe0 modificado	Maior remoção do diclofenaco na oxidação do ferro modificado em condições óxidas
(DE LA CRUZ et al., 2012)	Remoção de 32 poluentes incluindo cafeína e diclofenaco por sistemas de lodos ativados e oxidativos	Exposição a luz UV 254 nm; Processo Fenton escuro (Fe^{+2} Fe^{+3} + H_2O_2) e processo fenton claro (Fe^{+2} Fe^{+3} + H_2O_2 + UV)	COT inicial = 15,9 mg L^{-1} , concentração de poluentes inicial de 29,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ a pH neutro	Remoção de 97 a 98% por meio da exposição de UV 254 combinado a oxidação de 50 mg/L de H_2O_2 e 5 mg L^{-1} de Fe^{+2}
(KRUGLOVA et al., 2014)	Avaliar a biodegradação anaeróbia do diclofenaco e ibuprofeno	Experimentos de biodegradação em reatores anaeróbios de bancada	Temperatura constante de 12°C, TDH de 10 a 12 dias; COT de 0,17 a 0,33 Kmg DBO7	99% do ibuprofeno foi biodegradado além da adsorção preliminar do lodo com o diclofenaco.
(AQUINO et al., 2013)	Remoção do naproxeno e diclofenaco por sistemas wetlands	Lodos ativados projetados para nitrificação (0,65 m^2)	Concentrações iniciais de 0,5 mg L^{-1} para ambos contaminantes	Remoção de 93% do naproxeno e diclofenaco.
(YOON et al., 2007)	Remoção de 27 fármacos por sistemas de ultrafiltração	Ensaio de soluções de água potável e fármacos.		Retenção de 30 a 90% do naproxeno para membranas de nanofiltração, retenção inferior a 30 % para ultrafiltração
(HABERT, et al., 2016)	Avaliar a retenção do diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por biofiltros ativados de carvão granular	Pré filtro de fluxo ascendente com dimensão dos poros de 2 mm, seguido do filtro ecológico com granulometria de 12,5 a 1,41 mm e filtro de carvão granular com diâmetro efetivo de 0,25 mm.	Concentrações iniciais de diclofenaco de 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$, ibuprofeno com 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, naproxeno de 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$. Pontos de monitoramento para estes fármacos na saída dos três filtros.	88,9% de remoção de cor aparente, 97,43% de remoção do diclofenaco e naproxeno principalmente no filtro ecológico com dimensões de 12,5 a 1,41 μm entre os poros, 76,37% de remoção do ibuprofeno no filtro biológico, por ser uma molécula isomérica.
(TAMBOSI 2008)	Avaliar a remoção de fármacos por sistemas MBR de ultrafiltração, POA e adsorção por carvão ativado.	Filtração por MBR de ultrafiltração, seguido pela oxidação avançada UV, ozônio, combinação H_2O_2 /UV, Fenton e foto-fenton, seguida pela adsorção em carvão ativado	Adição diária de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de anti-inflamatórios (acetaminofeno, cetoprofeno e naproxeno) e antibióticos	Em relação ao reator de membranas MBR, os anti-inflamatórios obtiveram maior eficiência de remoção em comparação aos antibióticos. Para o processo POA, os antibióticos foram mais sensíveis à degradação oxidativa.

Fonte: Autora (2017)

3.3 Sistemas de filtração por membranas

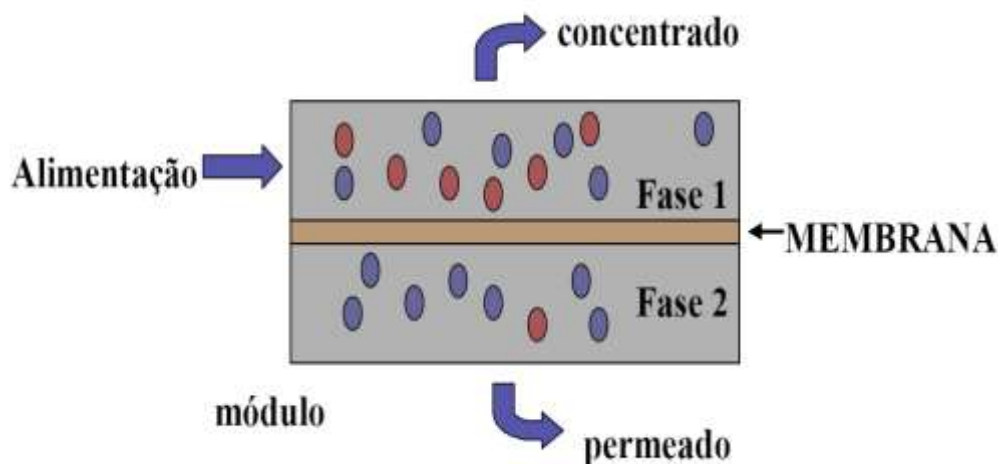
3.3.1 Aspectos teóricos

A tecnologia de filtração por membranas é amplamente utilizada, pois ela pode ser operada a condições brandas de pressão e temperatura e acoplada com outras técnicas de remediação, tais como em biorreatores e com processos avançados. No entanto, esta técnica apresenta algumas limitações, tais como ocorrência de incrustações nas superfícies e baixa resistência química em condições variadas de pressão e temperatura (FIELD; WU, 2011).

O sistema de membranas pode ser definido, segundo Habert (2006), como uma barreira seletiva que retém total ou parcialmente o transporte de compostos químicos, separando duas fases da solução (Figura 11) a partir da ação de uma força motriz. Esta filtração resulta em um meio inicial, concentrado, e em meio final, permeado ou filtrado.

O campo de alimentação é dependente do fluxo e da pressão no sistema, além disso, o escoamento do fluido pode ser perpendicular ou tangencial em relação com a superfície da membrana (HABERT, 2006).

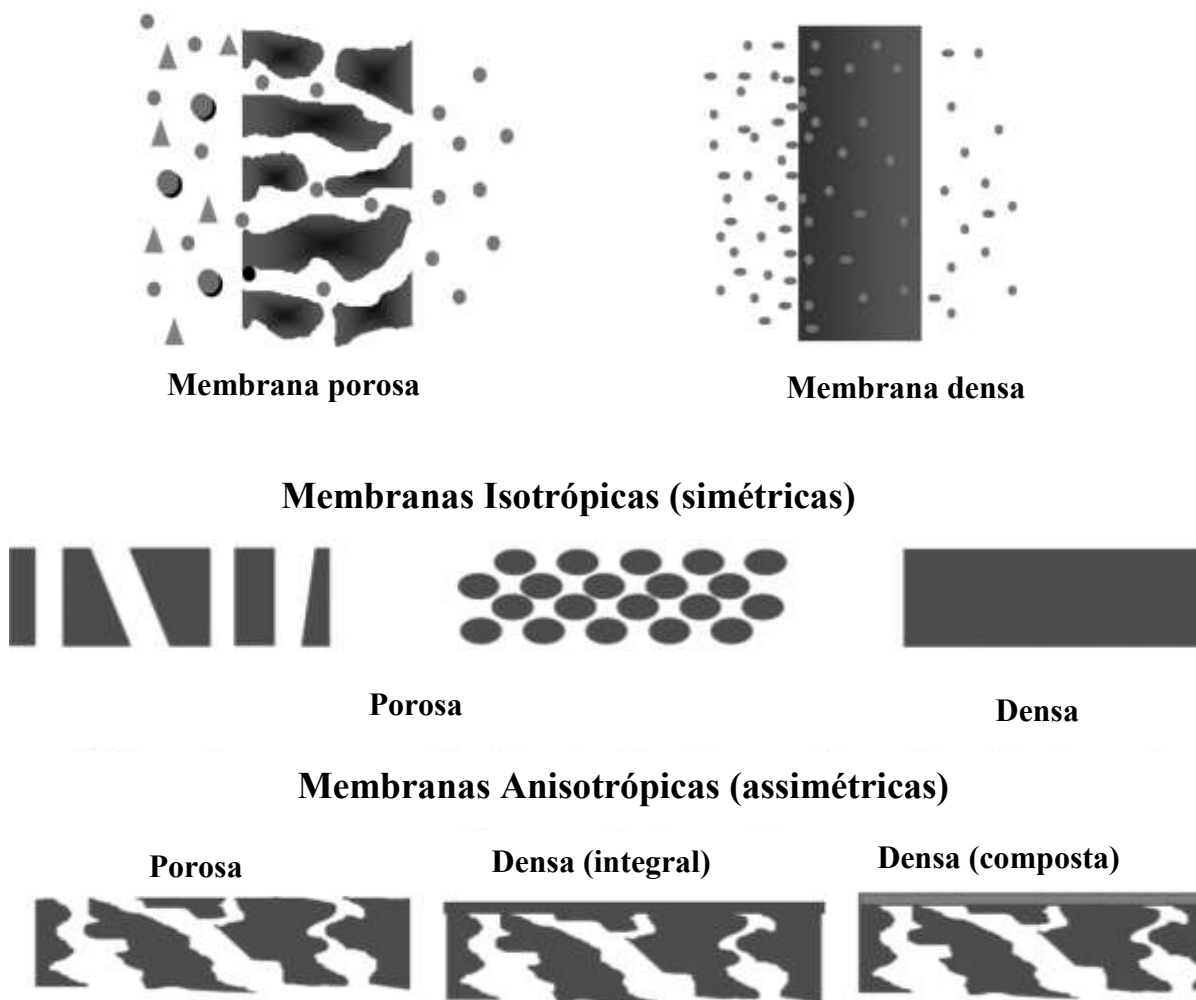
FIGURA 11 – Processo de filtração por membranas.



Fonte: (HABERT, 2006)

As membranas podem ser classificadas segundo os parâmetros de natureza morfológica, sendo estas porosas ou densas, simétricas ou assimétricas na distribuição e espessura dos poros, Figura 12. Como pode ser visto na Figura 12, a seleção das membranas se dá mediante o desempenho da solução que as membranas deverão separar (FERNANDES, 2010).

FIGURA 12 – Caracterização morfológica das membranas.



Fonte: Adaptado de Habert, 2006.

Além dos aspectos morfológicos, as membranas podem ser classificadas quanto aos parâmetros de propriedade de transporte, ou seja, força motriz responsável pelo processo de filtração, podendo ser pressão, concentração ou potencial elétrico. A morfologia da membrana define sua capacidade seletiva e esta é dependente da força motriz de filtração.

Elas também podem ser de materiais poliméricos orgânicos (acetato de celulose, polisulfona, policarbonato) e não poliméricos inorgânicos (cerâmicas, carbono, óxidos metálicos e metais). Em membranas sintéticas comerciais, predominam as de material polimérico.

Além do material, tem-se a seleção da geometria que é classificada segundo o controle de escoamento, relação área/volume do módulo e custo de fabricação, podendo estas serem tubulares, placas, cartuchos, espirais, capilares e de fibras oca (FIELD; WU, 2011). A seleção do material e da geometria é recorrente na viabilidade econômica e tipo de composto a ser filtrado (KOWALSKA; MAJEWSKA-NOWAK; KABSCH-KORBUTOWICZ, 2006). Dos grupos quanto à geometria, as membranas de fibra oca correspondem a feixes de cartuchos com membranas de poros com diâmetro reduzido, sendo que o fluxo de alimentação é feito de fora para dentro. Este grupo apresenta como vantagens a baixo custo, pequeno espaço requerido e baixo tempo de retenção. No entanto, existem algumas limitações, como maior sensibilidade ao entupimento e *foulling* perante a presença de sólidos na solução.

As dimensões aparentes entre os poros das membranas retêm as espécies em uma faixa útil, o que diferencia os sistemas de filtração, descritos no Quadro 5. Os processos comerciais de separação por membranas são microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa.

QUADRO 5 – Classificação dos sistemas de filtração

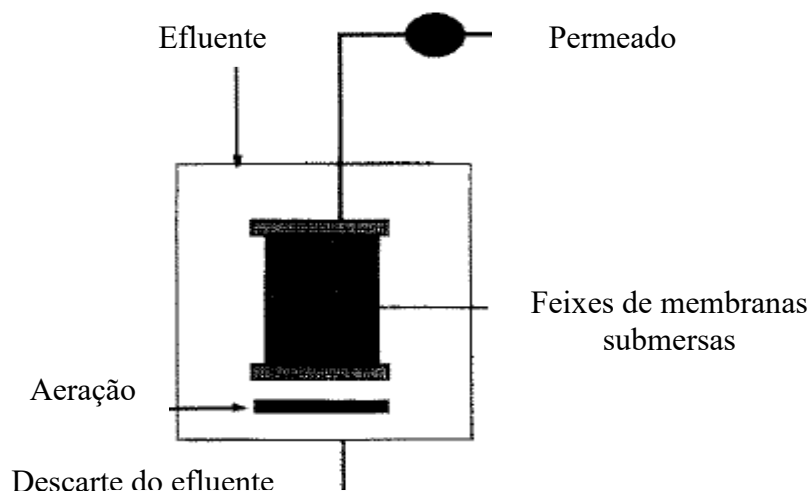
Espécies	Massa molecular (Da)	Tamanho (nm)	Espécies retidas (faixa útil)			
			MF	UF	NF	OI
Leveduras e Fungos		$10^3 - 10^4$	■			
Células bacterianas		$300 - 10^4$	■			
Colóides		$100 - 10^3$	■	■		
Vírus		$3 - 300$		■		
Proteínas	$10^4 - 10^6$	$2 - 10$		■	■	
Polissacarídeos	$10^4 - 10^6$	$2 - 10$		■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

Fonte: Adaptado de Fane, 1994.

Neste sentido, a seleção do tipo da membrana é inerente à forma de aplicação, sendo que a microfiltração é empregada para filtrações de mostos fermentados, vinhos e cervejas além da esterilização de água, com força motriz de pressão a aproximadamente 2,0 bar, sob transporte convectivo tangencial. Por outro lado, a ultrafiltração é empregada para purificação de proteínas e enzimas, recuperação de corantes e pigmentos com força motriz de pressão a 10,0 bar. A nanofiltração também é aplicada para purificação de enzimas e acoplada a biorreatores, com força motriz de pressão a aproximadamente 25,0 bar, sob baixa rejeição a sais. Por fim, a osmose reversa é bastante utilizada para fins de dessalinização de águas marinhas e salobras, concentração de antibióticos e de suco de frutas em escalas industriais, sob força motriz de pressão a 80,0 bar, com transporte difusivo.

Em relação a tecnologia de membranas, a aplicação dos módulos de membranas submersas para reatores conhecidos como MBR é bastante difundida em sistemas de tratamento de efluentes. Estruturalmente, elas são montadas por feixes de membranas de fibra oca, casco-tubo ou de placas submersas no tanque de alimentação, dispostas em módulos, como mostrado na Figura 13. No sistema operacional, o módulo é externo ao tanque de aeração responsável pelo fornecimento da pressão transmembranica como força motriz. Opermeado é retirado por sucção por meio da pressurização do reator, enquanto que o borbulhamento feito pelo tanque de aeração sobre a área submersa é usado para controlar o *fouling* e as incrustações entre as fibras.

FIGURA 13 – Sistema biorreator de membranas (MBR)



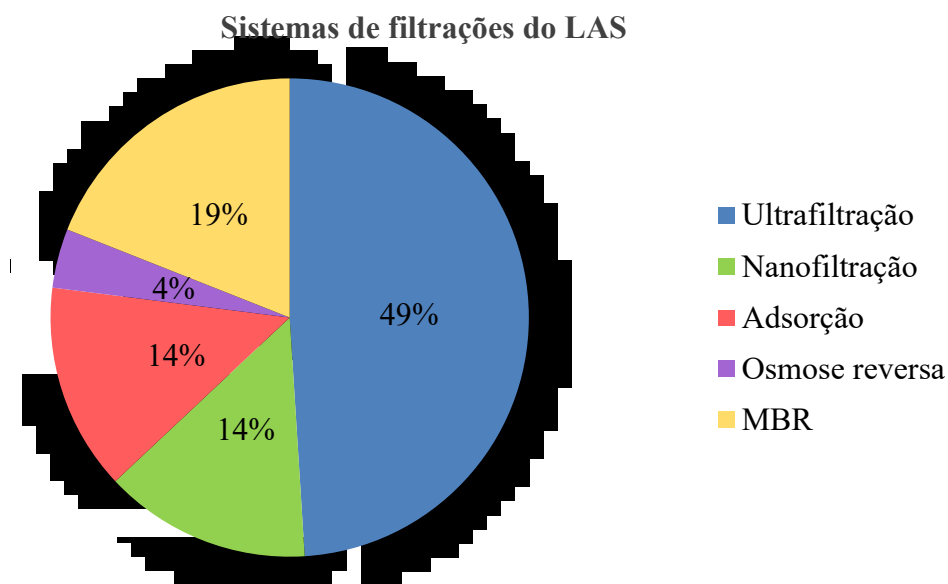
Fonte: (FANE, 2002)

3.3.2 Aplicação da tecnologia por membranas

A viabilização da filtração de membranas em pequenas e em médias estações de tratamento ainda continua sendo um desafio, devido ao custo de manutenção e de obtenção do sistema. As informações disponíveis na literatura indicam que diferentes parâmetros físicos podem alterar a eficiência de retenção pelas membranas, tais como pressão, fluxo e temperatura. Considerando a relevância da abordagem desta tecnologia, é fundamental conhecer as possíveis implicações das interações físicas do sistema de membranas.

A Figura 14, apresenta um levantamento bibliográfico de 355 trabalhos publicados em artigos científicos e em jornais internacionais de 2000 até 2017 sobre sistemas de filtrações de membranas para retenção de LAS, nos quais predomina-se o sistema de ultrafiltração devido aos custos reduzidos e maior facilidade de limpeza.

FIGURA 14 – Levantamento bibliográfico de 355 trabalhos sobre formas de filtração por membranas para



Fonte: Autora (2017)

A partir do estudo destes artigos, foi observado que, para a remoção do surfactante aniônico, LAS, o sistema de filtração pode ser feito por membranas de ultrafiltração e nanofiltração, considerando que o peso molecular deste composto é de $322,0 \text{ g mol}^{-1}$ e menor do que a faixa do diâmetro de corte (distância entre os poros).

De forma geral, a seleção do modo de filtração pode ser feita pelo custo financeiro e da finalidade de remoção, sendo a nanofiltração mais eficiente de retenção para os contaminantes estudados, porém com custos financeiros mais elevados (ARCHER; MENDES; BOAVENTURA, 1999).

Em relação a retenção do LAS por membranas, Novalic et. al. (1998) empregaram o a nanofiltração pós-tratamento convencional em um laticínio. Para isso, os autores fizeram testes de DQO no concentrado, a partir de variações de concentrações de hidróxido de sódio, ácido nítrico e LAS. Segundo os autores, o parâmetro DQO mede a carga orgânica da solução e apresenta uma reação direta com a concentração de surfactantes. A tecnologia empregada resultou em 98% de remoção do constituinte alcalino e 74% do LAS a qual foi maior do que na remoção de ácido nítrico. Além disso, foi conclusivo que o fluxo do sistema não foi influenciado pela velocidade de permeação da membrana referente de 0,4 a 1,2 m s⁻¹.

Em relação a nanofiltração, Drech et. al. (2008) avaliaram a eficiência de remoção de LAS a partir de membranas orgânicas, não poliméricas, com área de 10,4 m², também de águas residuárias de laticínios. A eficiência de remoção do hidróxido de sódio e de detergente foi avaliada pela determinação da concentração de DQO. Neste caso, a concentração de permeado a ser reutilizado, reuso do efluente, foi comparada a sistema contínuos e descontínuos, nos quais se mostraram eficientes.

Além disso, Rasanen et. al. (2002) também realizaram experimentos de recuperação de água residuária por sistemas de nanofiltração acopladas a sistemas de osmose reversa, com o uso de membranas cerâmicas entre 150 a 300 Da, cuja área foi de 8,36 m². A partir dos experimentos, o reuso do efluente mostrou-se mais eficiente com a osmose reversa, devido à alta condutividade da solução com a membrana de nanofiltração.

A ultrafiltração de surfactantes foi utilizada por Archer et. al. (1999) para avaliar a eficiência de remoção do surfactante por membranas com caráter hidrofílico, a 200 e 300 Da, em diferentes velocidades de fluxo e temperaturas da solução. Os autores observaram um decaimento do fluxo conforme o aumento da concentração de surfactantes. Assim, a formação de micelas contribuiu para a formação de barreiras de retenção da membrana e para o aumento da torta na superfície. Pode ser observado que a formação das micelas podem atuar como barreiras na superfície da membrana e aumentar a sua eficiência de retenção.

Em relação ao comportamento das micelas na filtração de membranas, Wendler et. al. (2002) realizaram modelos de simulações no comportamento do fluxo nos sistemas de nanofiltração e de ultrafiltração em concentrações diferentes das soluções de surfactantes aniônicos, dodecil sulfato de sódio. As membranas utilizadas foram de materiais orgânicos, não poliméricas, com área de 1,77 m², combinados a diferentes pressões; este modelo resultou na não linearidade do fluxo devido à alta formação dos agregados micelares, especificamente, para altas concentrações de surfactante referentes a 360 mg L⁻¹, de acordo com o que foi observado com Verge et al. (2000).

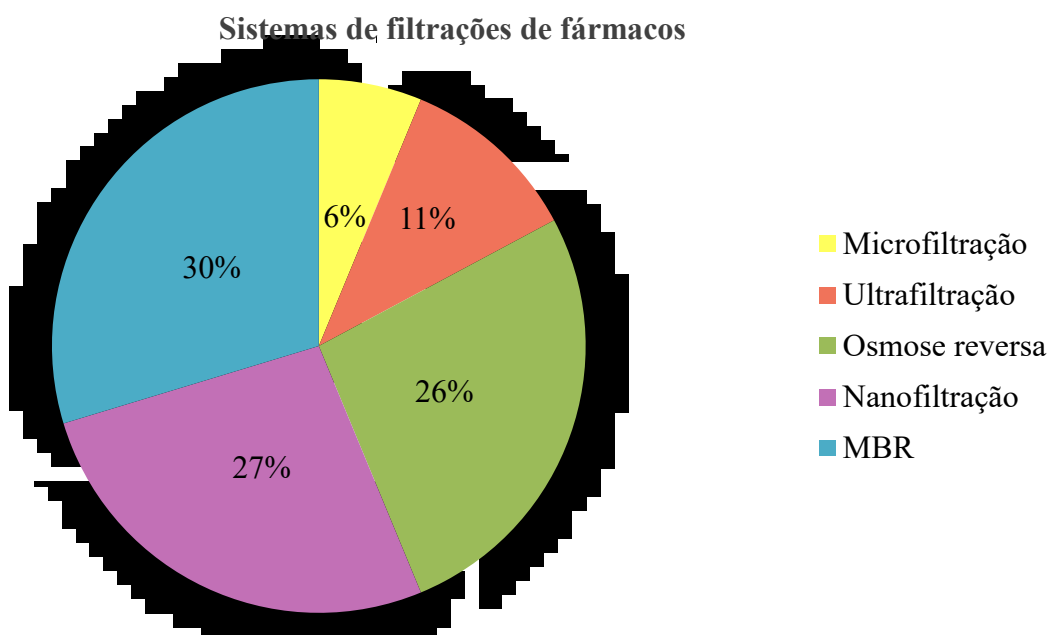
Além da concentração de LAS, Kowalska et. al. (2007) avaliaram a influência de sais e de parâmetros físicos da solução e da membrana de ultrafiltração, tais como temperatura, pressão e caráter hidrofóbico da membrana. O comportamento do fluxo foi avaliado como inversamente proporcional à concentração de surfactantes, devido a formação da torta na superfície, enquanto que a eficiência de remoção foi maior em membranas de propriedades hidrofóbicas, movido pela formação micelar dos surfactantes a concentrações acima de 370,0 mg L⁻¹.

Em relação ao caráter hidrofílico ou hidrofóbico das membranas, Majeska et. al. (2005) estudaram a influência com o fluxo do permeado com variações dos materiais das membranas e concentrações de surfactantes. Com isso, eles observaram que o caráter apolar da membrana, como as de materiais celulósicos e de polímeros fluoreto de polivinilideno (PVDF) são responsáveis pela redução do fluxo, por favorecer o agrupamento das caldas apolares dos surfactantes e contribuindo assim para a formação do *fouling*. Os autores selecionaram as membranas de PVDF como mais eficientes na remoção, por serem estruturas de maior resistência química.

Ainda em relação ao material das membranas para a retenção de LAS, Fernandez et. al. (2010) compararam diferentes sistemas de membranas cerâmicas hidrofóbicas de ultrafiltração sob variações de velocidades, pressões e temperaturas com a utilização de surfactantes aniônicos e não iônicos. Os autores selecionaram a temperaturas entre 20 a 25°C, pressões de 5 kDa como melhores condições para o sistema de membranas implantadas em área de 0,0055 m² a soluções de dodecil sulfato de sódio, 90% LAS.

Um levantamento bibliográfico, entre os anos 2000 a 2017, dos estudos realizados para a remoção de fármacos, cafeína e diclofenaco, demonstra que os principais processos de filtração por membranas se referem a sistemas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (Figura 15).

FIGURA 15 – Levantamento bibliográfico sobre sistemas de filtrações de fármacos entre 2000 a 2017.



Fonte: Autora, 2017.

Radjenovic et al (2008) avaliaram a retenção de um grupo de fármacos por sistemas de nanofiltração acoplados a osmose reversa e obtiveram 85% de eficiência de remoção com concentrações na faixa de 60,2 a 219,4 ng L⁻¹ de cafeína e diclofenaco. As membranas de nanofiltração utilizadas foram de material poliamida e apresentavam um fluxo de permeabilidade de 360000 L (h kPa)⁻¹, com 37,0 m² de área permeável, e com diâmetro de corte referente a 200 Da e pressão transmembrânica de 6,0 bar.

Heo et al (2012) analisaram a retenção do bisfenol A e 17β – estradiol em efluentes sintéticos por sistemas de ultrafiltração em membranas comerciais obtidas pela empresa Koch Membrane Systems (Wilmington, MA, USA). As membranas utilizadas apresentavam fluxo de permeabilidade hidráulica de 2,23 L (h kPa)⁻¹, com diâmetro de corte de 5,0 a 30,0 kDa e pressão transmembrânica de 3,38 L (h kPa)⁻¹. Foi obtido uma taxa de 70% de retenção de ambos contaminantes e observado a sua relação com a hidrofobicidade do material da membrana, pois as cargas orgânicas adicionadas no efluente sintético competiram com a adsorção das membranas, reduzindo a retenção dos micropoluentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização das membranas

As membranas utilizadas no trabalho foram fabricadas pela Empresa Koch Membrane Systems®, Figura 16. Elas foram selecionadas para este estudo, baseado na ampla aplicação industrial em sistemas de limpezas com maior volume e carga, além de serem bastante utilizadas em pesquisas na retenção de sólidos dissolvidos e particulados. Quanto à morfologia, são porosas assimétricas e o seu material constituído é de fluoreto de polivinilideno (PVDF).

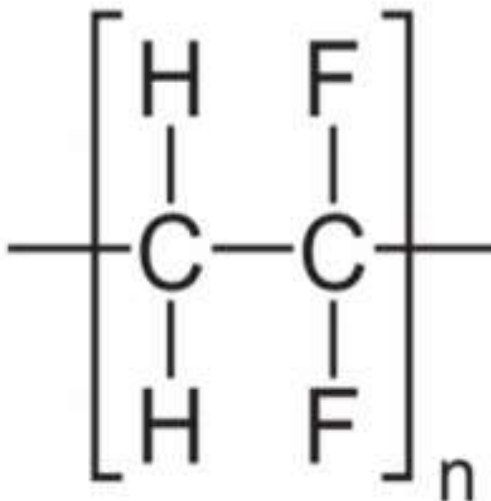
FIGURA 16 – Fotografia do feixe de membranas.



Fonte: Autora (2016)

O PVDF (Figura 17) é um polímero hidrofóbico inerte que apresenta alta resistência química e térmica. O material é solúvel em dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) e trietilfosfato (TEP) (Mulder, 1996).

FIGURA 17 – Estrutura molecular do PVDF.



Fonte: (Mulder 1996)

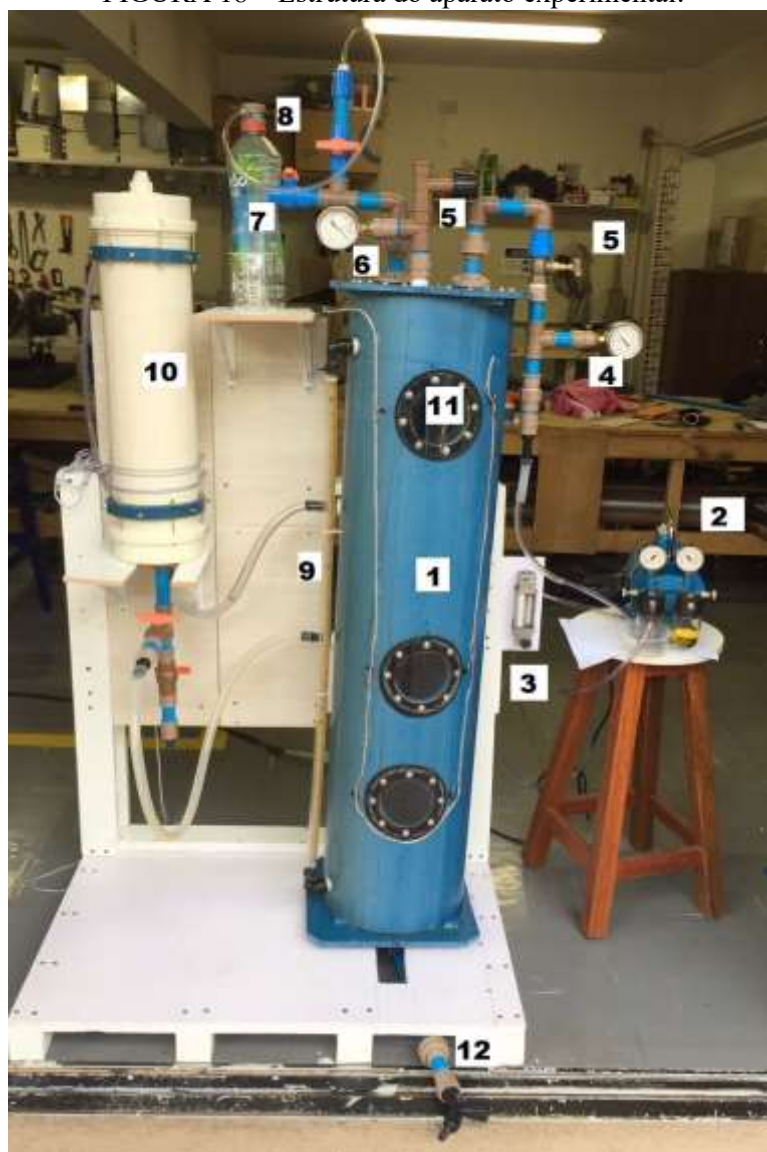
O gradiente de pressão atua como força motriz do sistema de ultrafiltração no qual as membranas são submersas ao efluente e caracterizadas em sistemas MBR. Os módulos das membranas são de fibra oca com comprimento de $3,7 \times 10^{-1}$ m; diâmetro de $2,6 \times 10^{-3}$ m com tamanho médio dos poros ou diâmetro de corte de $3,0 \times 10^{-8}$ m, 10KDa, e área útil de permeação de $2,0 \times 10^{-1}$ m², sendo que os pesos moleculares do LAS é de 322,0 Da, cafeína é de 194,0 Da e do diclofenaco de sódio é de 296,0 Da.

Quanto ao sistema operacional, as membranas atuam sob temperatura ambiente (25 a 30°C), com pressão transmembrânica de 0 a 5,0 psi tanto para a filtração quanto para a retrolavagem. O gradiente de pressão foi feito pela entrada de ar no sistema com fluxo médio de 0,6 a 1,3 scfm promovendo um fluxo de permeado de 5,0 a 15,0 L h⁻¹.

4.2 Aparato experimental

O reator de membranas submersas, Figura 18, foi construído em PVC e acrílico com 1,20 m de altura, 0,28 m de diâmetro e volume total de 0,128 m³, operado em um TDH de 2 h a cada ciclo. Toda a montagem do aparato experimental foi feita no Laboratório de Hidrologia e Tecnologia Ambiental (LATEC) localizado na Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia MG.

FIGURA 18 – Estrutura do aparato experimental.



Fonte: Autora (2016)

O aparato é constituído por: Tanque principal (1) onde as membranas são submersas sob pressão controlada; Compressor de ar (2), o qual fornece pressão e força motriz para o sistema; Rotâmetro (3), que mede a vazão do ar de entrada; Manômetro de entrada (4), que mede a pressão do ar de entrada do compressor para o sistema; Válvulas de controle e de escape (5), as quais auxiliam no controle da pressão do sistema; Manômetro interno (6), que mede a pressão interna do tanque; Válvula do permeado (7), que permite a saída e coleta das amostras permeadas pelas membranas; Retrolavador de limpeza (8), que opera a retrolavagem de fluxo contracorrente; Visualizador de nível (9), que mede visualmente a altura da coluna do efluente no sistema; Tubo de mariotte (10), que mantém o mesmo nível de efluente durante a filtração; Válvula de saída (11), que permite o esvaziamento do tanque.

O aparato experimental foi montado como uma estrutura mecanicamente resistente e com um espaçamento entre as fibras ocas, suficiente para a entrada de ar e operação da formação de bolhas, estas contribuem tanto para a remoção da torta na superfície e arraste dos sólidos entre as fibras das membranas, quanto como fonte de pressão (OSCHMANN; NGHIEM; SCHÄFER, 2005).

4.3 Teste de permeabilidade

A permeabilidade da membrana foi medida a partir de testes de fluxo de água destilada em diferentes pressões até um fluxo estabilizado, momento de compactação da barreira seletiva. O fluxo permeado foi coletado ao tempo determinado de 10 minutos e as pressões utilizadas foram de 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 psi. Assim, com as dimensões das membranas, o fluxo foi calculado pela fórmula de Hagen-Poiseuille, Equação 1.

$$J = \frac{\varepsilon x r^2}{8 \eta \tau} \chi \frac{\Delta P}{\Delta x} \text{ (Equação 1)}$$

Onde, J: fluxo permeado; $\varepsilon x r^2$: porosidade da membranas (m); η : Viscosidade do penetrante; Δx : Tortuosidade do poro; R: Raio do poro (m); P: pressão transmembranica (psi)

No qual, obtém-se a equação 2 simplificada:

$$J = Lp x \Delta P \text{ (Equação 2)}$$

Onde, J: Fluxo permeado ($\text{kg (m}^2\text{h)}^{-1}$); L_p : permeabilidade hidráulica ($\text{L (m}^2\text{ h)}^{-1}\text{ psi}$); ΔP : variação da pressão transmembrânica (psi)

Com o fluxo determinado, calcula-se a vazão por hora pela Equação 3.

$$Q = J \times A \text{ (Equação 3)}$$

Onde, Q: Vazão mássica (kg.h^{-1}); J: Fluxo permeado ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$); A: Área permeável (m^2)

Com o tempo de 10 minutos, obtém-se a medida do fluxo permeado obtido a cada pressão transmembrânica de 1,0 a 6,0 psi. Com a curva do fluxo permeado foi selecionada a pressão de operação e a permeabilidade hidráulica, seguida da análise estatística de correlação.

4.4 Cálculo da eficiência de retenção das membranas

A eficiência de remoção dos contaminantes pelas membranas foi calculada segundo a Equação 4, seguido de ensaios das amostras sintéticas no aparato experimental.

$$R (\%) = 1 - \frac{C_p}{C_r} \times 100 \text{ (Equação 4)}$$

Onde, C_p : Concentração do permeado (mg); C_r : Concentração do retido ou inicial (mg)

4.5 Limpeza das membranas

A limpeza de orgânicos e do *biofouling* nas membranas foi feita semanalmente por modo contracorrente, com água destilada e 12% de hipoclorito de sódio (NaOH), pH de 8,5, com o fluxo de retrolavagem de 5,0 a 15,0 L h^{-1} , a pressão de 6,0 psi, a pressão exercida foi pela entrada de ar do compressor. Enquanto que para a limpeza de incrustações inorgânicas, foi feita a retrolavagem a cada 3 semanas com solução de ácido cítrico 50%, pH de 2,5, a concentração de 2,0 g L^{-1} e fluxo de 6,0 $\text{L (m}^2\text{ h)}^{-1}$ sem aeração.

A limpeza de recuperação era realizada quando as membranas aparentavam colorações escuras e fluxo reduzido devido ao elevado *fouling*. Este método consiste na submersão das membranas em solução de hipoclorito de sódio, para limpeza orgânica, de 1 g L^{-1} por 8 h e aeração

ocasional, e em solução de ácido cítrico, para limpeza inorgânica, de 2,0 g L⁻¹ durante 8 h. A formação da torta foi minimizada com a geometria das membranas e pela frequência semanal de limpeza contra o fluxo de filtração, sob temperatura de $\pm 30^{\circ}\text{C}$.

4.6. Delineamento experimental

Os ensaios foram divididos em duas etapas: I) ensaios de filtração de uma solução contendo LAS, cafeína e diclofenaco de sódio em água destilada e II) ensaios de filtração de um efluente sintético, simulando a constituição de um esgoto doméstico, acrescido de LAS, cafeína e diclofenaco de sódio.

A metodologia dos dados de filtração em água destilada foi o planejamento de delineamento do composto central (PCC), no qual foram levados em consideração 2 fatores e 1 nível. O planejamento foi dividido em 3 ensaios em soluções aquosas com os fatores: pressão, LAS; pressão e diclofenaco de sódio; pressão e cafeína, denotados como X_1 , X_2 , respectivamente para cada ensaio.

Além disso, a metodologia dos dados de filtração em efluente sintético foi o delineamento fatorial 2^k no qual foram levados em consideração 4 fatores e 2 níveis. Para este delineamento, os fatores foram os seguintes: pressão, LAS, diclofenaco de sódio e cafeína, denotados como X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , respectivamente.

A variação da pressão em todos os ensaios foi determinada segundo a capacidade máxima operacional das membranas, enquanto que as concentrações dos compostos foram previamente definidas, de acordo com a literatura, em 5,0 e 15,0 mg L⁻¹ de LAS e 10,0 a 15,0 mg L⁻¹ de diclofenaco de sódio e 5,0 a 10,0 mg L⁻¹ de cafeína (GUSMÃO et al., 2007; MAINTIGUER et al., 2013).

A equação empírica de segunda ordem foi utilizada para descrever a resposta com a superfície de contorno (Y), de acordo com as variáveis independentes, como explicitado na Equação 5.

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_i X_i + \sum_{i=1}^k \alpha_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \alpha_{ij} X_i X_j \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: resposta predita; X_i e X_j : os parâmetros que influenciam a resposta Y ; k : o número de variáveis; α_0 : constante média; α_i : coeficiente linear; α_{ii} : coeficiente quadrático; α_{ij} : coeficiente da interação dos parâmetros.

A superfície de resposta e análise dos parâmetros pelo Teste F e ANOVA foram realizados com auxílio do aplicativo computacional *Statistica 10* (StatSoftInc, 2014, USA), a fim de analisar a influências das variáveis sobre o sistema, e encontrar faixas de altas remoções do contaminante a partir de equações de regressão múltipla dos coeficientes significativos do experimento.

4.6.1 Ensaios de filtração de água destilada com contaminantes

4.6.1.1 Filtração de LAS com água destilada

A matriz do planejamento do composto central do ensaio de filtração do ensaio de LAS (2,9 a 17,1 mg L⁻¹) sob variação da pressão (0,9 a 5,1 psi) é apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 – Matriz do planejamento experimental para o ensaio de LAS em solução aquosa.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	P	LAS	Pressão (psi)	LAS inicial (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	1,5	5,0
2	-1	1	1,5	15,0
3	1	-1	4,5	5,0
4	1	1	4,5	15,0
5	-1,41	0	0,9	10,0
6	1,41	0	5,1	10,0
7	0	-1,41	3,0	2,9
8	0	1	3,0	17,1
9	0	0	3,0	10,0
10	0	0	3,0	10,0

4.6.1.2 Filtração de diclofenaco de sódio com água destilada

A matriz do planejamento do composto central do ensaio de filtração do ensaio de Diclofenaco de sódio (12,5 a 16,0 mg L⁻¹) sob variação da pressão (0,9 a 5,1 psi) é apresentada na Tabela 2.

TABELA 2 – Matriz do planejamento experimental para ensaio de diclofenaco de sódio.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	P	DIC	Pressão (psi)	Diclofenaco de sódio inicial (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	1,5	10,0
2	-1	1	1,5	15,0
3	1	-1	4,5	10,0
4	1	1	4,5	15,0
5	-1,41	0	0,9	12,5
6	1,41	0	5,1	12,5
7	0	-1,41	3,0	9,0
8	0	1	3,0	16,0
9	0	0	3,0	12,5
10	0	0	3,0	12,5

4.6.1.3 Filtração de cafeína com água destilada

A matriz do planejamento do composto central do ensaio de filtração do ensaio de cafeína (3,95 a 11,05 mg L⁻¹) sob variação da pressão (0,9 a 5,1 psi) é apresentada na Tabela 3.

TABELA 3 – Matriz do planejamento experimental para ensaio da cafeína em solução aquosa.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	P	CAF	Pressão (psi)	Cafeína inicial (mg L ⁻¹)
1	1,0	1,0	0,5	10,00
2	-1,0	-1,0	0,1	5,00
3	0,0	-1,41	0,3	3,95
4	-1,41	0,0	0,05	7,52
5	0,0	1,41	0,3	11,05
6	0,0	0,0	0,3	7,54
7	1,0	-1,0	0,5	5,01
8	0,0	0,0	0,3	7,53
9	1,41	0,0	0,6	7,56
10	-1,0	1,0	0,1	10,00

4.6.2 Ensaios de filtração do efluente sintético

A matriz do planejamento do ensaio de filtração do ensaio de efluente sintético sob variação da pressão é apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 – Planejamento experimental para filtração de efluente sintético.

Experimentos	Variáveis Codificadas				Variáveis Reais			
	P	LAS	DIC	CAF	Pressão (psi)	LAS (mg L ⁻¹)	Diclofenaco (mg L ⁻¹)	Cafeína (mg L ⁻¹)
1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	5,0	5,0	5,0
2	1,0	-1,0	-1,0	1,0	5,0	5,0	5,0	10,0
3	-1,0	1,0	-1,0	1,0	1,0	15,0	5,0	10,0
4	1,0	1,0	-1,0	-1,0	5,0	15,0	5,0	5,0
5	-1,0	-1,0	1,0	1,0	1,0	5,0	15,0	10,0
6	1,0	-1,0	1,0	-1,0	5,0	5,0	15,0	5,0
7	-1,0	1,0	1,0	-1,0	1,0	15,0	15,0	5,0
8	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0	15,0	15,0	10,0

Para os ensaios de filtração com efluente sintético, as membranas de ultrafiltração foram submersas a 30,0 L de efluente preparado segundo a Tabela 5.

TABELA 5 – Composição do efluente sintético.

Componente	Concentração mg L ⁻¹
Peptona	48,0
Extrato de carne	66,0
Ureia	18,0
K ₂ HPO ₄	28,0
NaCl	7,0
CaCl ₂ . 2 H ₂ O	4,0
Mg ₂ SO ₄ . 7H ₂ O	2,0

4.7 Análises físico-químicas

4.7.1 Ensaios de filtração em água destilada

Para os ensaios de filtração dos contaminantes em água destilada, os resultados de eficiência de retenção das membranas foram obtidos a partir de análises apresentadas no Quadro 6. Ressalta-se que nos ensaios de filtração do LAS a eficiência de remoção foi verificada pelos parâmetros concentração e DQO, enquanto para os contaminantes diclofenaco de sódio e cafeína, apenas DQO.

QUADRO 6 – Caracterização físico-química do permeado em ensaios da solução de água destilada.

Parâmetro	Método	Referência
LAS	Colorimétrico azul de metileno	NBR 10738 APHA (2016)
DQO	Espectrofotométrico	NBR 10357 APHA (2016)

4.7.2 Ensaios de filtração em efluente sintético

Os parâmetros analisados do permeado em filtrações do efluente sintético foram concentração do LAS, cafeína e diclofenaco de sódio segundo métodos apresentados no Quadro 7.

QUADRO 7 – Caracterização físico-química do permeado em ensaios do efluente sintético.

Parâmetro	Método	Referência
LAS	HPLC – UV 392 nm	DUARTE et al., (2006)
Diclofenaco de sódio	HPLC – UV 392 nm	DUARTE et al., (2006)
Cafeína	HPLC – UV 392 nm	DUARTE et al., (2006)

Curvas de calibração para análises dos contaminantes pela cromatografia HPLC

As análises de quantificação de LAS, diclofenaco de sódio e cafeína foram feitas por um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) modular da marca Varia ProStar®, com sistema binário de bombeamento de solventes de modelo Prostar 210 pump, detector UV a 239 nm modelo Prostar 325; injetor manual Reodhyne® modelo 7725i. Estas análises foram realizadas a acetonitrila (A) e acetato de amônio 0,02 mol/L (B) como fases móveis e obtida a coluna de 50mm C18 e sob temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. As Figuras 19, 20 e 21 são as curvas de calibração para detecção dos compostos LAS, diclofenaco e cafeína, respectivamente.

FIGURA 19 – Curva de calibração da análise de LAS.

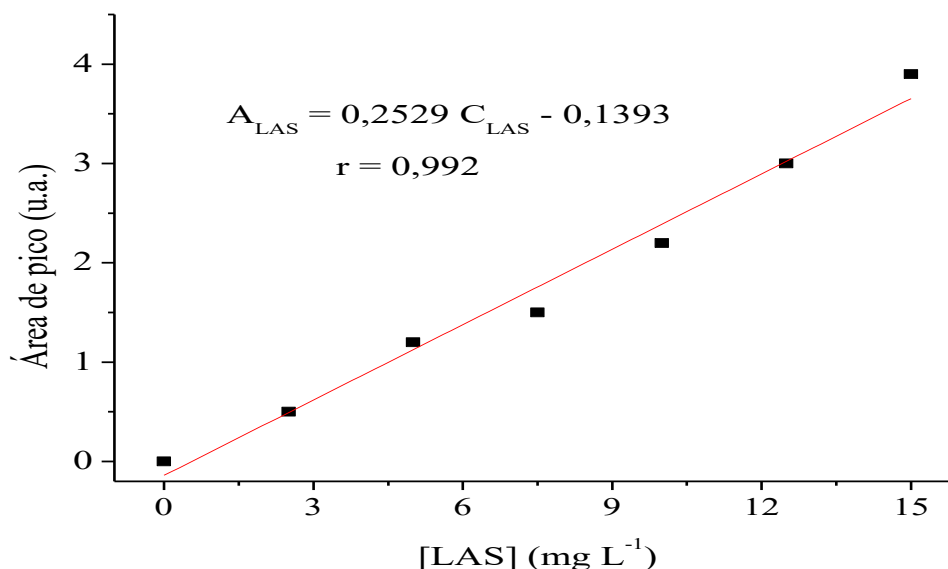


FIGURA 20 – Curva de calibração da análise de diclofenaco.

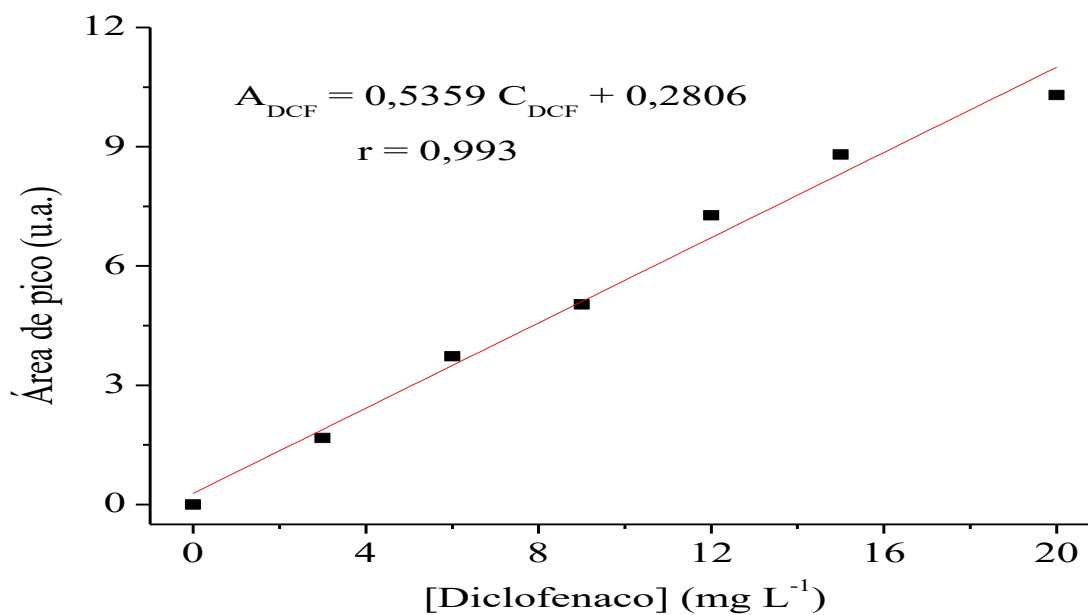
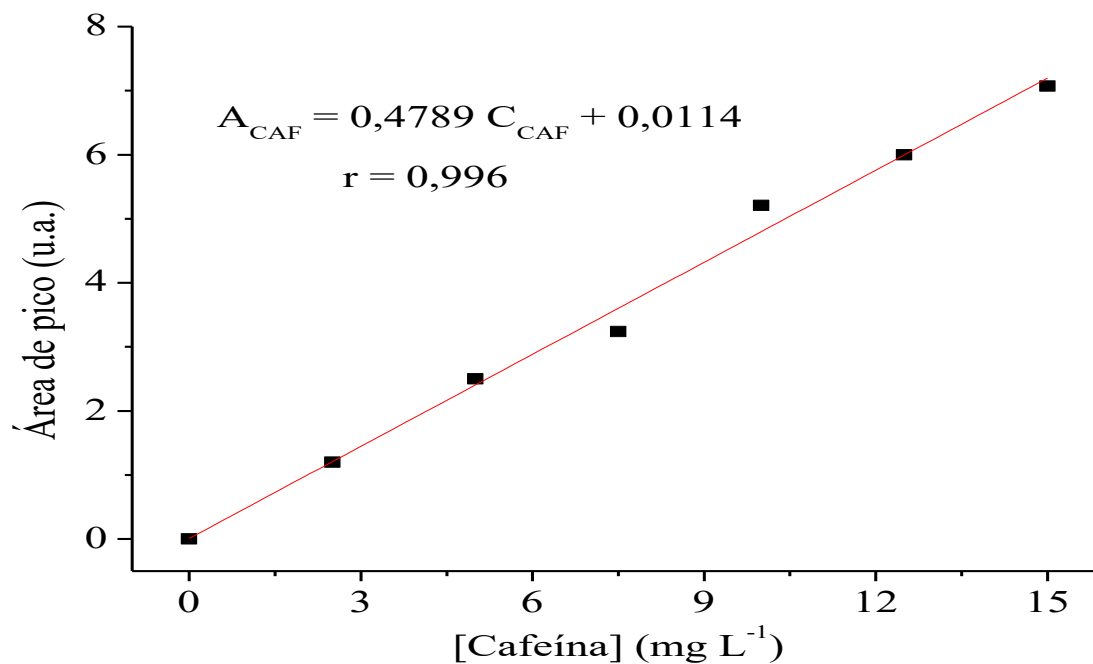


FIGURA 21 – Curva de calibração da análise de cafeína.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

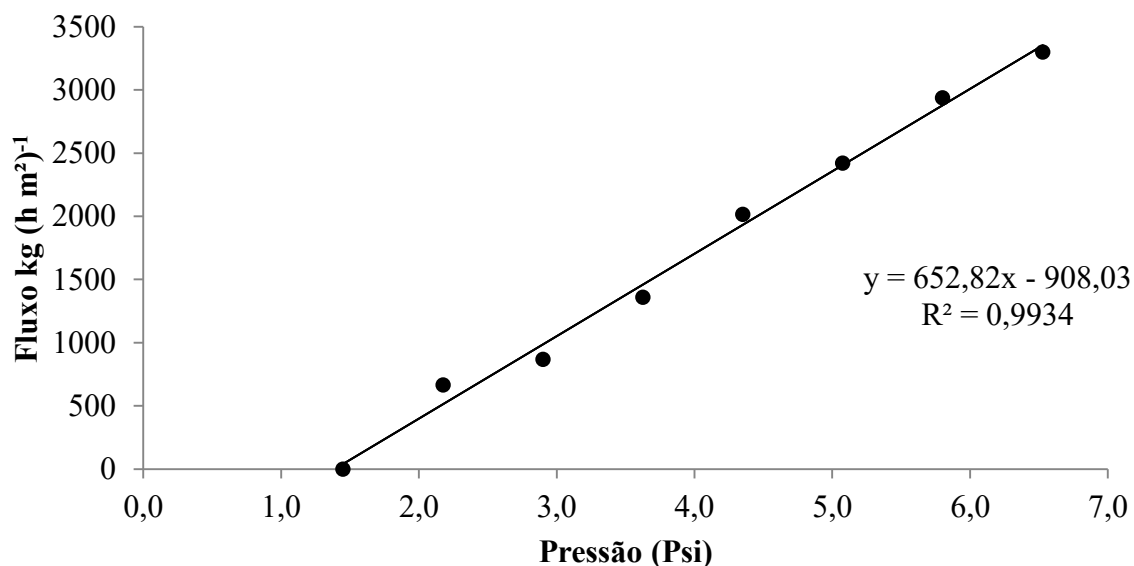
5.1 Teste de permeabilidade hidráulica com água destilada

Os resultados do teste inicial de permeabilidade hidráulica das membranas são apresentados na Tabela 6 e a curva dos dados é visualizada na Figura 22.

TABELA 6 – Resultados do teste de permeabilidade com água destilada.

Tempo (h)	Massa (kg)	Pressão (bar)	Área (m ²)	Fluxo kg (h m ²) ⁻¹	Vazão (kg h ⁻¹)
0,002778	0	0,10	0,0481	0	0
0,002778	0,08897	0,15	0,0481	665,887734	32,0292
0,002778	0,115887	0,20	0,0481	867,34553	41,71932
0,002778	0,181593	0,25	0,0481	1359,11601	65,37348
0,002778	0,269392	0,30	0,0481	2016,2395	96,98112
0,002778	0,323554	0,35	0,0481	2421,60998	116,4794
0,002778	0,39244	0,40	0,0481	2937,17788	141,2783
0,002778	0,440736	0,45	0,0481	3298,64782	158,6650

Figura 22 – Teste de permeabilidade hidráulica com água destilada.



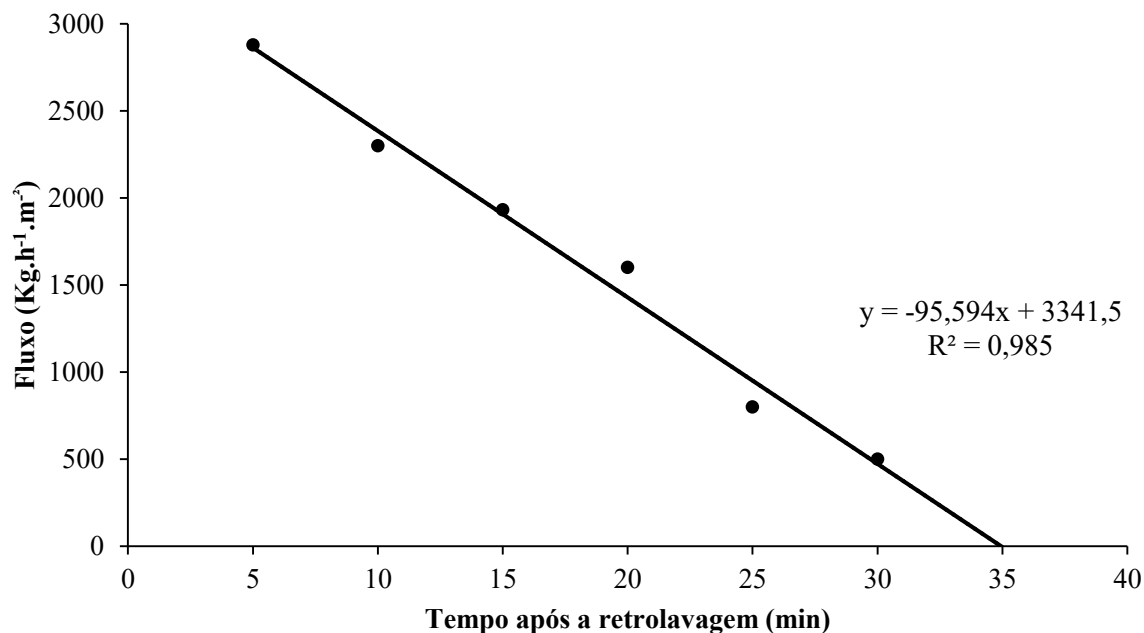
Por meio da Figura 22, observa-se uma linearidade dos dados de permeabilidade, com coeficiente de determinação de 0,9934. Neste sentido, o aumento da pressão promove maior força motriz para a operação das membranas e assim, pode promover maior fluxo de filtração com vazão mássica sob temperatura constante de 25 °C.

Os valores obtidos da permeabilidade hidráulica média ($1.507,3 \text{ kg (m}^2 \text{ h)}^{-1}$) com a linha de tendência para a curva a partir de Hagen-Poiseuille, Equação 2, e variação de pressão transmembrânica de 1,0 a 7,0 psi resultou ao fluxo de $251,0 \text{ L (m}^2 \text{ h)}^{-1}$ a 20°C. Este valor é semelhante quando comparado a uma unidade piloto, como a permeabilidade hidráulica obtida por Oschmann (2005) que foi de $63,83 \text{ L (m}^2 \text{ h)}^{-1}$ para reatores de membranas submersas de ultrafiltração com área de $0,047 \text{ m}^2$; e semelhante ao trabalho de Suárez (2014) que obtiveram um fluxo da permeabilidade hidráulica de $540,0 \text{ L (m}^2 \text{ h)}^{-1}$ com área útil de $0,245 \text{ m}^2$ e a 80 °C sob mesma faixa de pressão para membranas de cerâmica.

5.2 Teste de permeabilidade hidráulica na retrolavagem

Quanto a permeabilidade final para a retrolavagem das membranas, os resultados do teste final são visualizados na Figura 23.

Figura 23 – Teste de permeabilidade hidráulica para retrolavagem.



Por meio da Figura 23, observa-se que em um ensaio de filtração de efluente sintético, a retrolavagem deve ser feita a cada 35 minutos. Por meio da formação da torta, Figura 23, o fluxo é reduzido mesmo com o aumento da pressão, devido ao acúmulo de impurezas orgânicas e inorgânicas, predominando nesta classe os altos teores de ferro nos ensaios, visualizados pela coloração nas membranas pela Figura 24.

FIGURA 24 – Fotografias de membranas sem e com a formação da torta.



Fonte: Autora (2017)

5.3 Delineamento composto central ortogonal (DCCO)

5.3.1 Ensaios de LAS em água destilada

A partir dos ensaios de filtração de LAS em água destilada pelas membranas com variação da concentração inicial de LAS e de pressão, foram obtidos resultados apresentados pela Tabela 7.

Tabela 7 – Matriz de resultados dos ensaios de filtração da solução de LAS.

	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados	
	P	LAS	Pressão (psi)	LAS inicial (mg L ⁻¹)	Remoção LAS (%)	Remoção DQO (%)
Experimentos						
1	-1	-1	1,5	5,0	4,51	-13,03
2	-1	1	1,5	15,0	12,16	40,07
3	1	-1	4,5	5,0	-1,91	-19,99
4	1	1	4,5	15,0	11,58	37,74
5	-1,41	0	0,9	10,0	4,54	11,88
6	1,41	0	5,1	10,0	3,21	5,49
7	0	-1,41	3,0	2,9	1,83	8,88
8	0	1	3,0	17,1	14,61	30,30
9	0	0	3,0	10,0	3,25	5,84
10	0	0	3,0	10,0	4,34	10,86

Por meio da Tabela 7, observa-se a eficiência máxima de remoção de LAS e de DQO em amostras com altas concentrações iniciais de LAS a partir de pressões de 4,5 psi. A partir destes dados apresentados, foram feitas análises estatísticas para cada ensaio realizado (determinação da concentração do permeado de LAS em mg L⁻¹ e de DQO em mg L⁻¹)

5.3.1.1 Análise da remoção pela concentração de LAS

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 8. Foi obtido um coeficiente de determinação R² de 0,9965, com variabilidade de 99,65% para ajuste dos resultados experimentais com os dados de remoção de LAS (%).

Tabela 8 – Coeficientes da regressão do modelo dos resultados de remoção de LAS da Tabela 6.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	3,7972	0,0109	1,44819	6,1463
(1) Pressão (L)	-1,1101	0,0585	-2,2846	0,0644
Pressão (Q)	0,1783	0,7661	-1,3768	1,7334
(2) LAS inicial (L)	4,8909	0,0003	3,7187	6,0630
LAS inicial (Q)	2,3305	0,0138	0,7863	3,8748
1(L)x 2(L)	1,4600	0,0711	-0,2010	3,1210

Por meio da Tabela 8, as variáveis com efeitos significativos (p menor do que 5% de significância), foram o LAS linear e o LAS quadrático. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,9965. Este resultado indica que existe uma relação entre pressão e concentração inicial de

LAS, no entanto, a variável pressão não exerceu alta influência no sistema, apenas a concentração do LAS. Essa afirmação é confirmada pela inexistência de efeitos significativos entre interações das variáveis Pressão e Concentração inicial de LAS (x_1 e x_2), no entanto, os valores separados foram significativos a 0,9965.

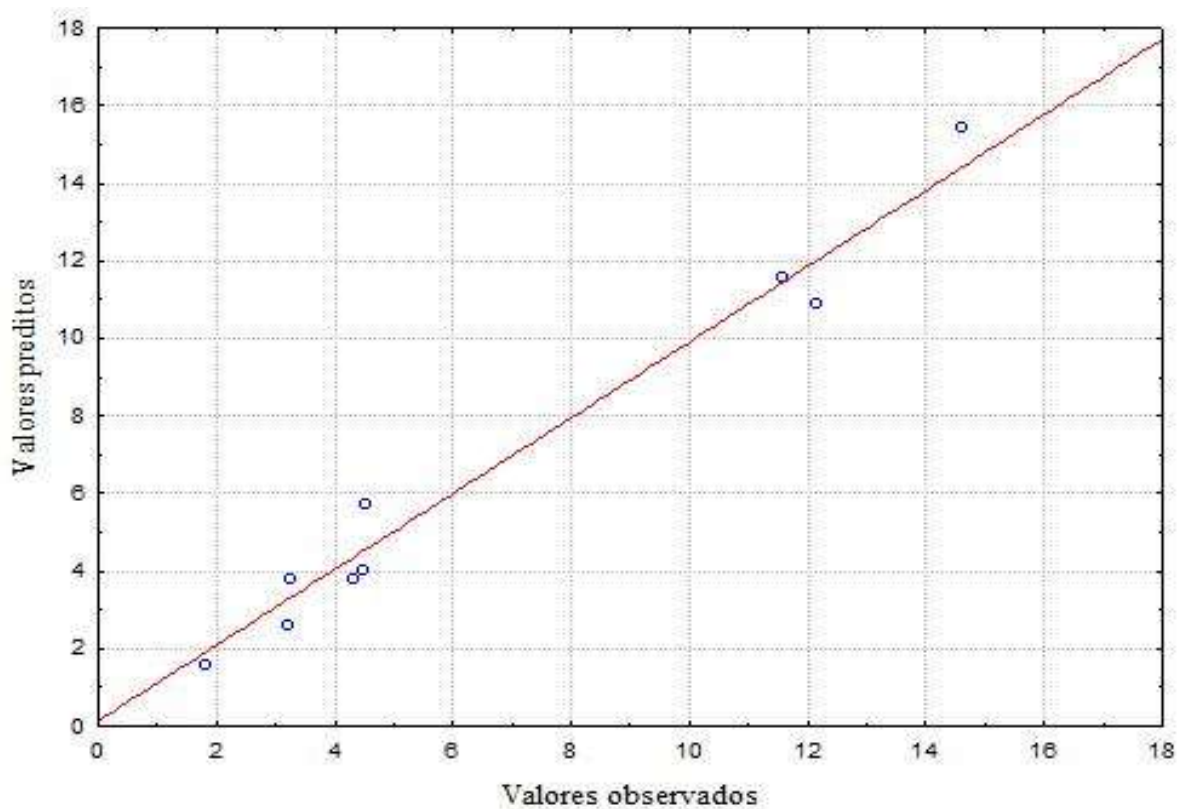
A equação do modelo estatístico codificado é apresentado na Equação 6

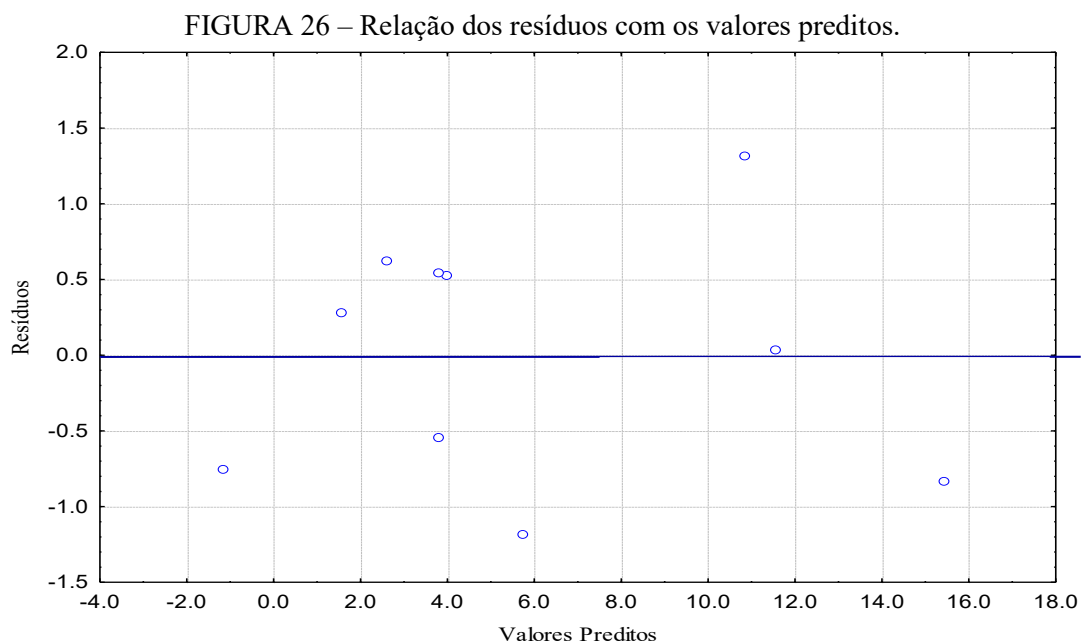
$$\text{Remoção LAS (\%)} = 3,79 - 1,11x_1 + 0,17 x_1^2 + 4,89 x_2 + 2,33 x_2^2 + 1,46 x_1.x_2 \quad \text{Equação 6}$$

Neste caso, Y é a variável dependente (remoção de LAS em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de LAS (mg L^{-1}), ambas variáveis independentes para o modelo estatístico.

A confiabilidade dos resultados foi avaliada não só pela análise de significância mas também pela análise dos valores preditos e resíduos, conforme Figuras 25 e 26.

FIGURA 25 – Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados.





Analisando os resultados das Figuras 25 e 26, observa-se boa consistência dos valores, o qual relaciona linearmente os valores observados da remoção de LAS com os valores que são preditos do modelo estatístico. O Gráfico 4 relaciona os valores preditos pelo erro experimental, com a avaliação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória, nuvem de pontos. A estimativa dos coeficientes de efeitos significativos, p-valor menor do que 0,05 ou 5%, no modelo estatístico são mostrados por meio da Tabela 9.

TABELA 9 - Coeficientes da regressão dos efeitos significativos.

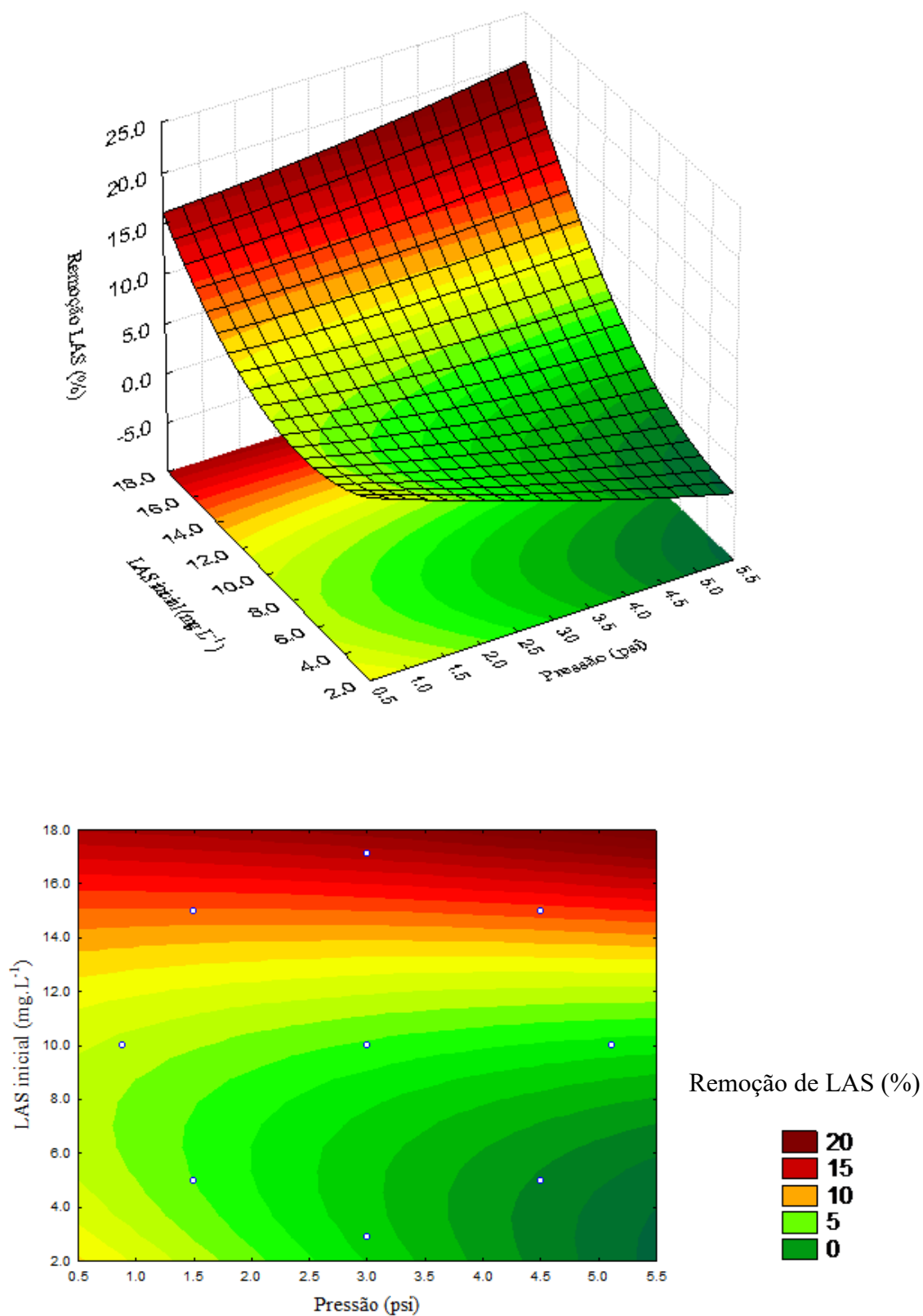
Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	4,00	0,000496	2,71	5,28
Pressão (L)	-1,11	0,033893	-4,19	-0,25
(2) LAS inicial (L)	4,89	0,000052	7,81	11,74
LAS inicial (Q)	2,25	0,00425	2,17	6,84
1(L) x 2(L)	1,46	0,043066	0,13	5,70

O modelo reduzido apresentado na Tabela 8, apresentou coeficiente de determinação de 0,9265, variabilidade de 92,65% de ajuste dos resultados, confirmando a relação estatística entre as variáveis: Pressão e Concentração inicial de LAS. Com a finalidade de se observar esta relação, a análise reduzida e a regressão linear múltipla dos dados foram aplicadas para a obtenção da Equação 7, a qual descreve o gráfico de superfície resposta e a curva de contorno apresentada na Figura 27.

$$Y (\%) = 4 - 1,11 x_1 + 4,89 x_2 + 2,25 (x_2)^2 + 1,46 x_1.x_2 \quad \text{Equação 7}$$

Neste caso, Y é a variável dependente (remoção de LAS em %), x1 a pressão (psi) e x2 a concentração inicial de LAS (mg L^{-1}).

FIGURA 27 – Superfície de resposta e curva de contorno da eficiência de remoção de LAS (%)



Analisando a Figura 27, nota-se que a maior concentração inicial de LAS promoveu maior eficiência de retenção da membrana sob a faixa de pressão de 4,0 a 5,5 psi. Observa-se também que os efeitos de concentração do surfactante LAS e a pressão, não podem ser interpretados separadamente, pois existe interação P x LAS com confiabilidade de 92,65% dos dados. Esse resultado também foi observado por Fernández, et al. (2004), sendo que esta relação refere-se ao processo de filtração que varia de acordo com o fluxo do permeado.

Além disso, segundo o Gráfico 5, a taxa de remoção de LAS do permeado, a partir de 18,0 mg L⁻¹, foi de 20% para a faixa de pressão 1,0 a 5,0 psi. Em trabalho semelhante de Suarez et al (2014) que envolveram o uso destas variáveis (concentração e fluxo), obtendo 30% da remoção de LAS a 20,0 mg L⁻¹ do surfactante inicial a pressão de 5,0 psi.

No entanto, nestas condições trabalhadas, observa-se a necessidade de se aumentar as concentrações de LAS com a mesma faixa de pressão, pois segundo a Figura 27 há a possibilidade da membrana remover maior carga de surfactantes em concentrações iniciais maiores.

5.3.1.2 Análise da remoção pela DQO

A Tabela 10 apresenta os coeficientes de regressão do modelo estatístico com a remoção de DQO como variável dependente e coeficiente de correlação de 0,7910, variabilidade de 79,10% para ajuste aos resultados experimentais.

TABELA 10 - Coeficientes da regressão do modelo dos resultados de remoção de DQO da Tabela 6.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Lim inferior	95% Lim superior
Média	8,35148	0,392696	-15,8741	32,57706
(1) Pressão (L)	-3,92023	0,419682	-32,0662	16,38533
Pressão (Q)	0,25773	0,966551	-31,5602	32,59111
(2) LAS inicial (L)	15,96494	0,021450	7,7536	56,10616
LAS inicial (Q)	5,66511	0,379239	-20,5211	43,18157
1(L)x 2(L)	4,41625	0,513689	-25,4279	43,09293

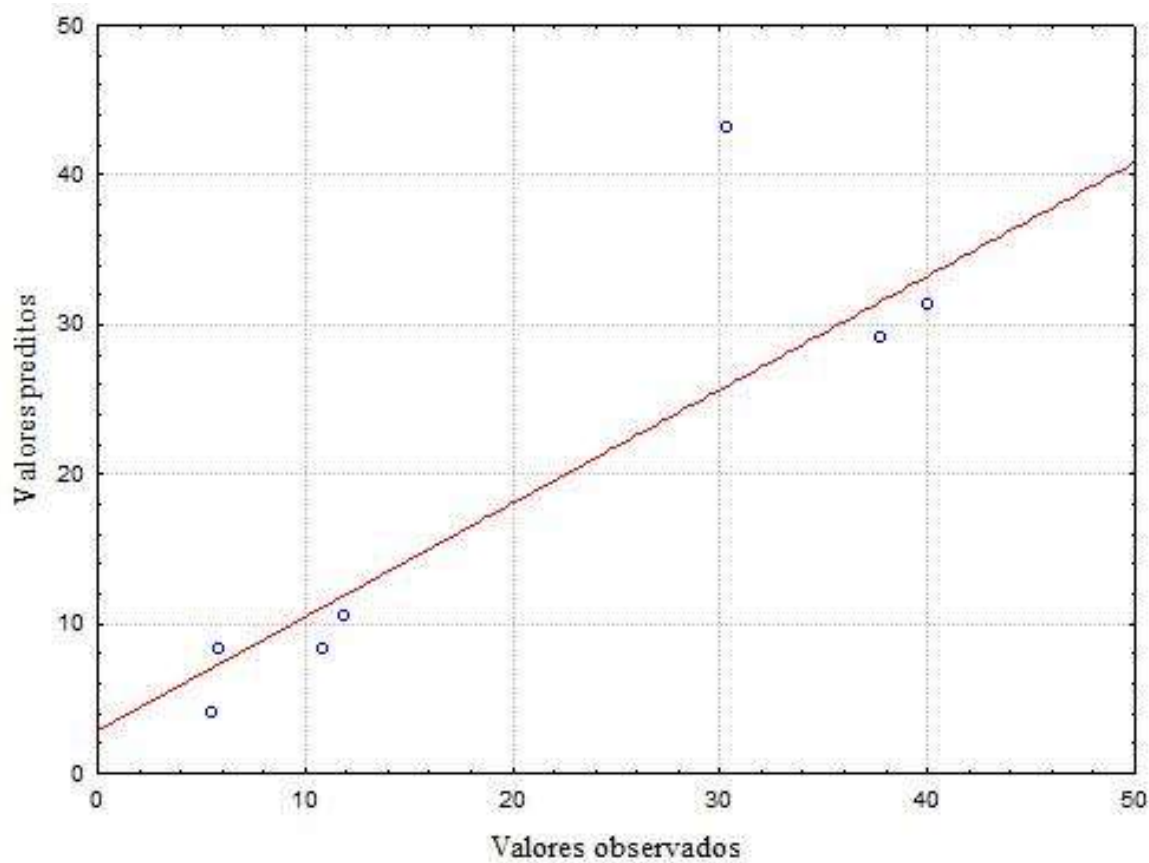
Legenda: Linear (L); Quadrado (Q)

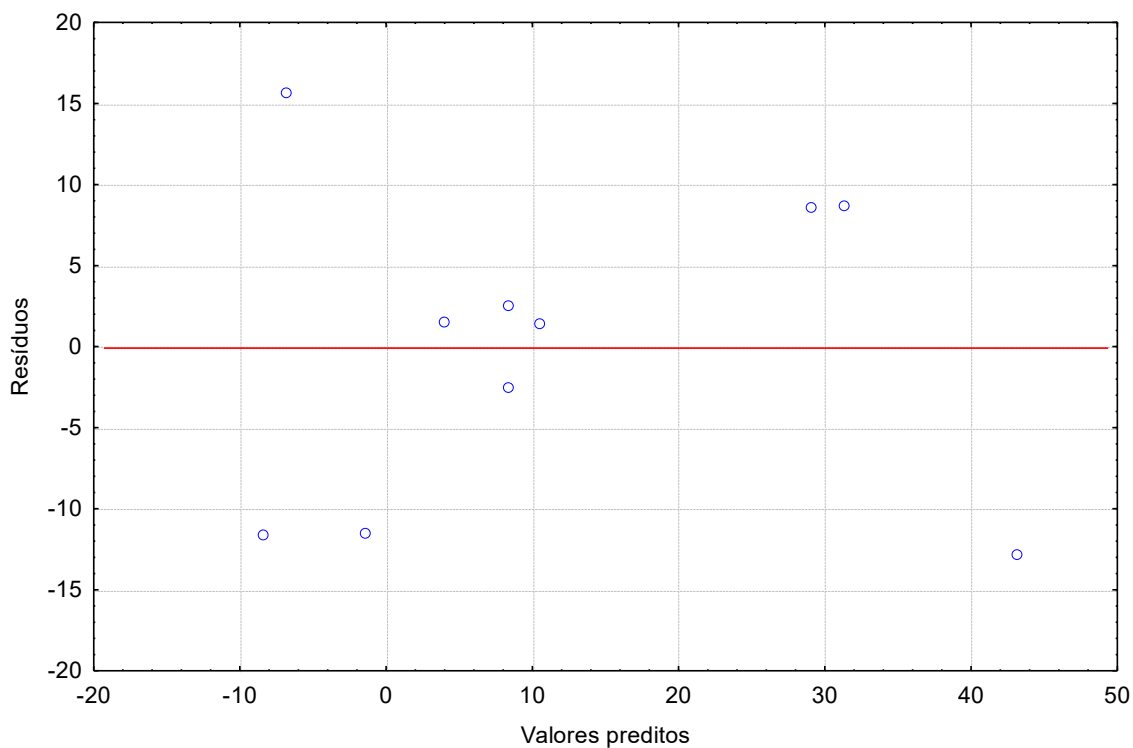
Com base na Tabela 10, as variáveis com efeitos significativos (p menor do que 5% de significância) marcadas de vermelho, foi o LAS inicial linear. Em relação ao coeficiente de determinação de 0,7918 com os efeitos significativos das variáveis, foi observado que existe fraca relação entre pressão e concentração inicial de LAS, sendo que a variável pressão não exerceu alta influência no sistema, apenas a concentração do LAS, confirmado pela inexistência de efeitos significativos entre interações das variáveis pressão e concentração inicial de LAS. A equação do modelo estatístico codificado é apresentado na Equação 8.

$$Y (\%) = 8,35 - 3,92x_1 + 0,25 x_1^2 - 15,96 x_2 + 6,66 x_2^2 + 4,41 x_1.x_2 \quad \text{Equação 8}$$

Neste caso, Y é a variável dependente (remoção de DQO em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de LAS (mg L^{-1}). A confiabilidade dos resultados também foi avaliada pela análise dos valores preditos e resíduos, conforme Figura 28 e 29.

FIGURA 28 - Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados.





Analisando as Figuras 28 e 29, observa-se boa consistência dos resultados preditos e observados. Segundo a Figura 28, a relação do erro com os preditos confirmaram a hipótese de distribuição aleatória (nuvem de pontos).

TABELA 11 – Coeficientes de efeitos significativos.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	13,108833	0,005750	5,01437	21,20229
(2) LAS inicial (L)	15,96494	0,003551	13,86823	49,99154

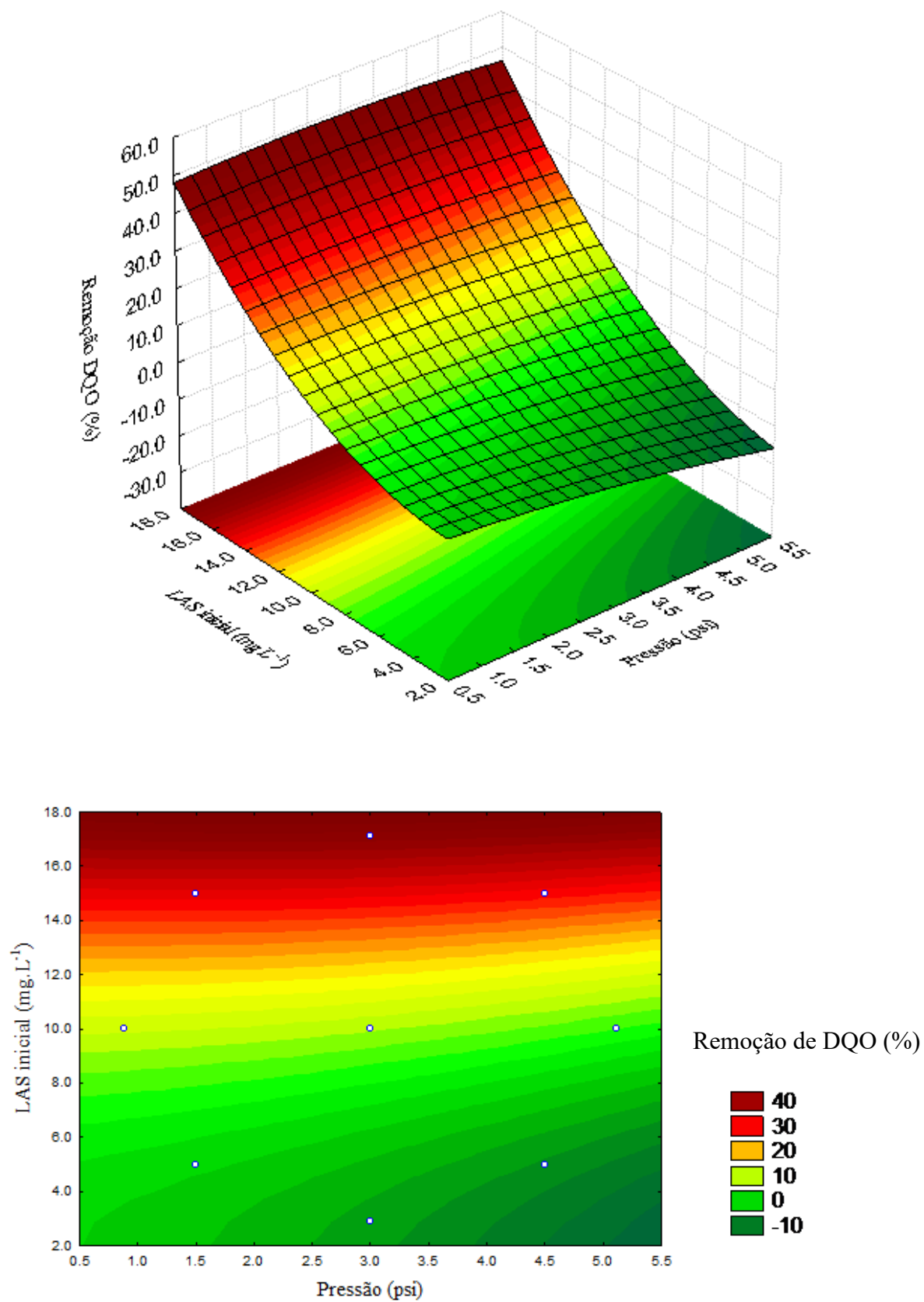
Legenda: Linear (L);

A partir da análise estatística reduzida e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a Equação 9.

$$Y = 13,108833 + 15,96494 x_2 \quad \text{Equação 9}$$

Sendo que Y é a variável dependente (remoção de DQO em %), x_2 a concentração inicial de LAS (mg L^{-1}). A Equação 8 descreve o modelo experimental apresentado na Figura 30.

FIGURA 30 – Superfície de resposta e curva de contorno para ensaio de DQO (%).



Analisando os resultados contidos na Figura 30, as maiores retenções do LAS promoveram na maior remoção de DQO. Este fato pode ser explicado pela relação direta entre DQO e surfactantes como sugerido por Souza et al. (2005). Além disso, pelo fato da molécula de LAS ser um composto orgânico, ele também influencia na taxa de DQO de uma forma direta. Com os Gráficos 8 e 5, observa-se que o ensaio experimental utilizando a faixa de concentração inicial do LAS referente a 14 a 18 mg L⁻¹ sob pressão de 0,5 a 5,5 psi obteve 50% de remoção de DQO e 20% de LAS, respectivamente; este dado é semelhante quando comparado ao trabalho de Suarez et al. (2012) que obtiveram 30% da remoção de LAS e 60% de DQO a 20,0 mg L⁻¹ do surfactante inicial a pressão de 5,0 psi.

5.3.2 Concentração inicial de LAS de 8,8 a 51,2 mg L⁻¹

Com base nas Figuras de remoção de LAS, Figura 27, e de DQO, Figura 30, observou-se a necessidade de aumentar as concentrações iniciais de LAS, visando buscar melhores resultados da eficiência de retenção das membranas. Assim, a partir dos resultados apresentados no ensaio 1, conduziu-se um segundo ensaio de LAS com concentrações iniciais na solução de água destilada de 8,8 a 51,2 mg L⁻¹, os quais são apresentados pela Tabela 12.

TABELA 12 – Matriz dos resultados do planejamento experimental de LAS em solução aquosa.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados	
	P	LAS	Pressão (psi)	LAS inicial (mg L ⁻¹)	Remoção LAS (%)	Remoção DQO (%)
1	-1	-1	1,5	15,0	1,41	13,00
2	-1	1	1,5	45,0	39,22	37,15
3	1	-1	4,5	15,0	14,57	8,15
4	1	1	4,5	45,0	39,48	42,47
5	-1,41	0	0,9	30,0	28,11	35,00
6	1,41	0	5,1	30,0	28,70	28,75
7	0	-1,41	3,0	8,8	8,02	26,25
8	0	1	3,0	51,2	35,97	63,75
9	0	0	3,0	30,0	27,53	2,25
10	0	0	3,0	30,0	28,13	7,29

Com base na Tabela 12, os melhores resultados obtidos para remoção de LAS e DQO foram encontrados nas faixas de 45 mg L⁻¹ inicial de LAS a pressão de 1,5 psi. A partir destes dados apresentados, foram feitas análises estatísticas para cada ensaio realizado (determinação da concentração do permeado de LAS em mg L⁻¹ e de DQO em mg L⁻¹).

5.3.2.1 Análise de remoção pela concentração de LAS

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 13. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,8397, com variabilidade de 83,97% para ajuste dos resultados experimentais.

TABELA 13 - Coeficientes de regressão do modelo estatístico.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Lim inferior	95% Lim superior
Média	27,83000	0,001200	18,41748	37,24252
(1) Pressão (L)	1,78180	0,352492	-2,92446	6,48806
Pressão (Q)	-0,09562	0,968029	-6,32142	6,13017
(2) LAS inicial (L)	12,78027	0,001657	8,07401	17,48654
LAS inicial (Q)	-3,29812	0,215297	-9,52392	2,92767
1(L)x 2(L)	-3,22500	0,249726	-9,88066	3,43066

Com base na Tabela 13, as variáveis com efeitos significativos (p menor do que 5% de significância) marcadas de vermelho, foi o LAS linear. Esse resultado demonstra que a variável pressão também não exerceu influência no sistema, mas apenas a concentração do LAS, confirmado pela inexistência de efeitos significativos entre interações das variáveis. A equação do modelo estatístico codificado é apresentado na Equação 10.

$$Y (\%) = 27,83 + 1,78x_1 - 0,09 x_1^2 + 12,78 x_2 - 29 x_2^2 - 3,22 x_1x_2 \text{ Equação 10}$$

Sendo que Y é a variável dependente (remoção de LAS em %), P é a pressão (psi) e LAS é a concentração inicial de LAS (mg L⁻¹). A Equação 9 descreve o modelo experimental apresentado no Gráfico 9.

A confiabilidade dos resultados foi também avaliada pela análise dos valores preditos e resíduos, conformes Figuras 31 e 32.

FIGURA 31- Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados.

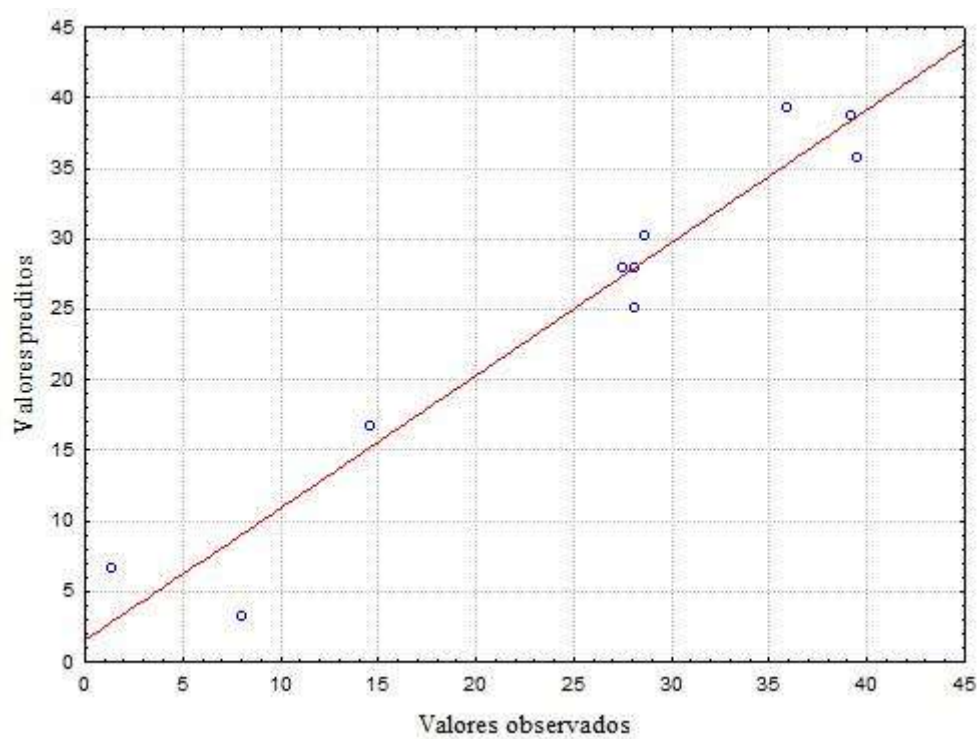
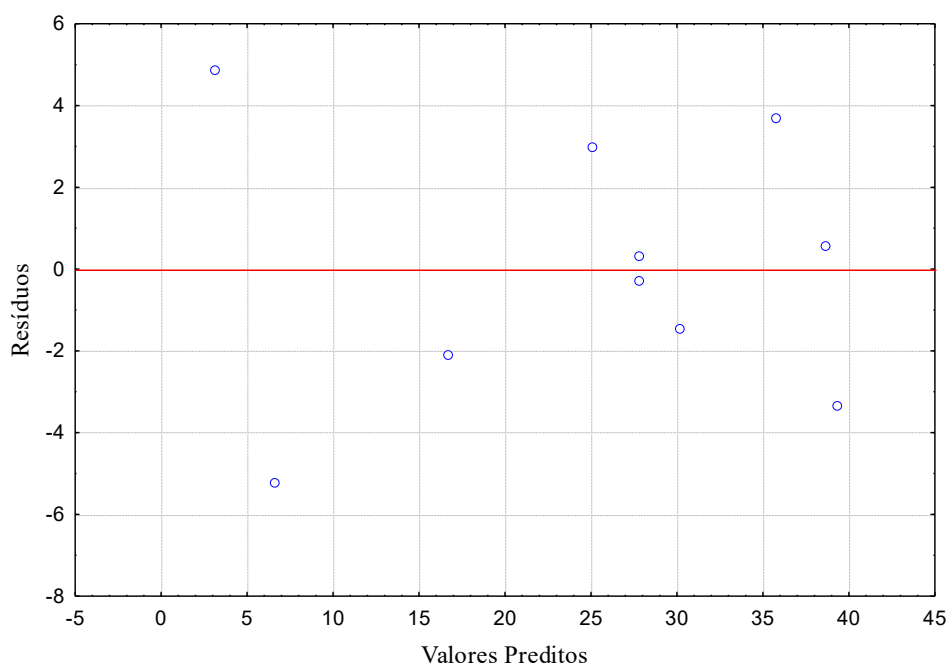


FIGURA 32- Análise de significância do erro em relação aos preditos.



Por meio da Figura 31, observa-se que os valores obtidos apresentaram boa consistência de dados, enquanto que a Figura 32 relaciona os valores preditos pelo erro, com a confirmação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória.

Os coeficientes de efeitos significativos são apresentados na Tabela 14, com p-valor menor do que 0,05 ou 5%, no modelo estatístico. Este modelo reduzido apresenta coeficiente de correlação de 0,8265; variabilidade de 82,65% de ajuste dos resultados.

Tabela 14 – Coeficientes da regressão dos efeitos significativos.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	25,11500	0,000056	21,30488	28,92512
(2) LAS inicial (L)	12,78027	0,000122	17,04086	34,08023

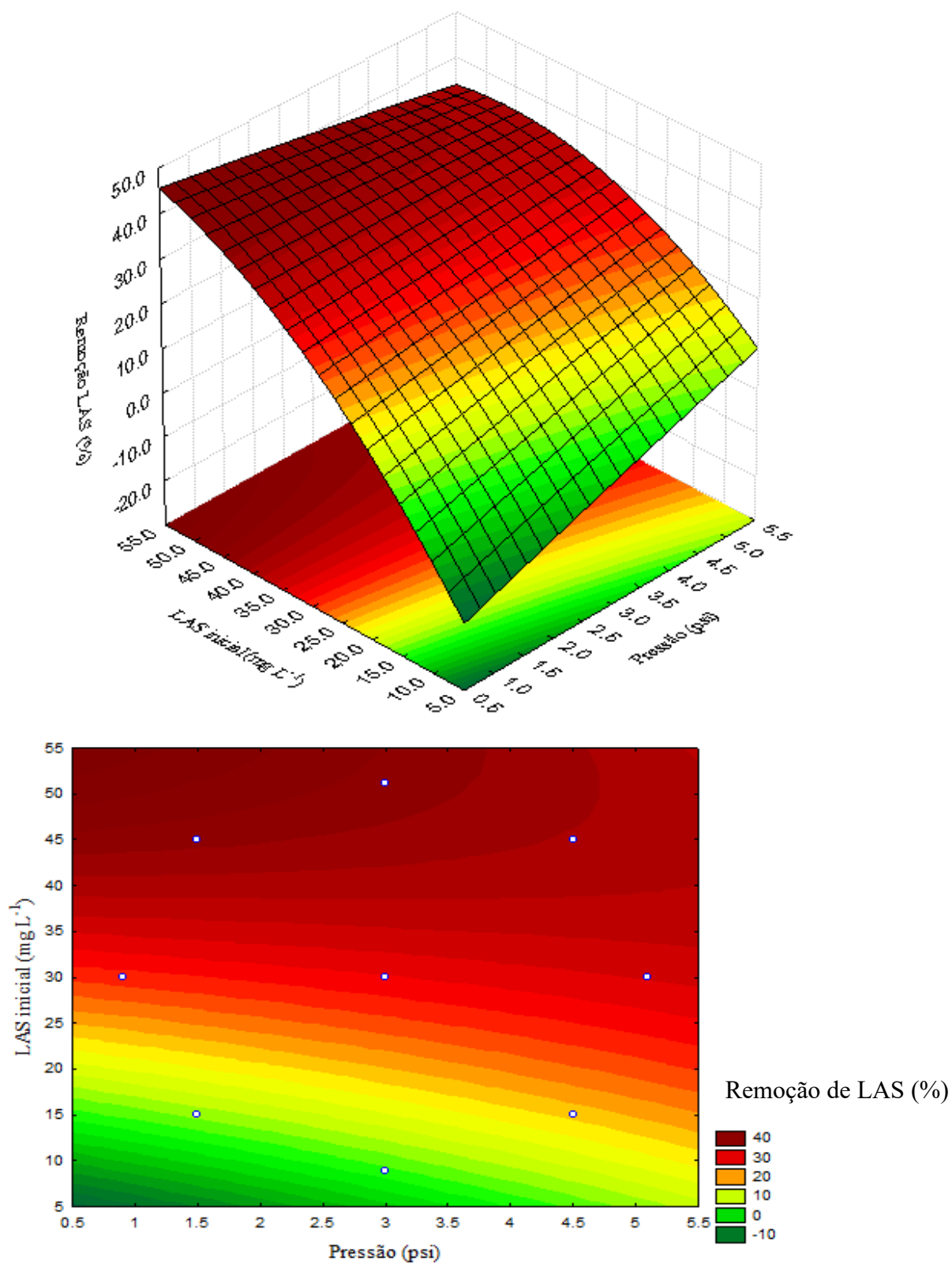
Legenda: Linear (L);

Conforme a análise estatística reduzida e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 11.

$$Y = 25,11 + 12,78027 x_2 \quad \text{Equação 11}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de LAS em %) e x_2 a concentração inicial de LAS (mg L⁻¹).

FIGURA 33 – Superfície de resposta e curva de contorno da eficiência de remoção de LAS.



Por meio da Figura 33, com o aumento das concentrações iniciais de LAS, pode-se perceber que a remoção do surfactante do permeado foi de 45% maior na faixa de 25,0 a 55,0 mg L⁻¹ em pressões de 1,0 a 5,0 psi. O que pode ser explicado pelas membranas de ultrafiltração serem de material hidrofóbico, favorecendo a retenção das caldas apolares dos surfactantes.

No entanto, em comparação com os ensaios de concentrações iniciais de 5,0 a 15,0 mg L⁻¹, a remoção ainda foi maior do que em 25,0 a 55,0 mg L⁻¹ de LAS, o que pode ser explicado pela formação de micelas. Em trabalho semelhante de Suárez, et al (2014) avaliaram a eficiência de reutilização de efluentes industriais de laticínios, a partir de concentrações do concentrado de 0,02% a 0,6% v/v de SDS isolado e combinado ao hidróxido de sódio, NaOH. Os autores obtiveram uma retenção de 70% de DQO e concluíram que as micelas formadas pelos monômeros de surfactantes apresentam caráter hidrofílico tornando permeáveis na membrana hidrofílica a princípio. Contudo, em seguida, elas formam barreiras no processo de filtração, aumentando a retenção dos surfactantes pelo filtro.

5.3.2.2 Análise pela remoção de DQO

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 15. O coeficiente de determinação R² foi de 0,9185, com variabilidade de 91,85% para ajuste dos resultados experimentais.

Tabela 15 – Coeficientes dos efeitos significativos.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	57.7250	0.023557	12.7227	102.7273
(1) Pressão (L)	8.4420	0.356381	-28.1183	61.8864
Pressão (Q)	-15.9797	0.210347	-91.4919	27.5731
(2) LAS inicial (L)	14.4510	0.149140	-16.1003	73.9043
LAS inicial (Q)	-9.4172	0.429331	-78.3669	40.6981
1(L)x 2(L)	21.5188	0.133663	-20.6054	106.6804

Legenda: Linear (L); Quadrado (Q)

A equação do modelo estatístico codificado é apresentado na Equação 12.

$$\text{Remoção LAS (\%)} = 27,83 + 1,78 x_1 - 0,09 x_1^2 + 12,78 x_2 - 29 x_2^2 - 3,22 x_1 x_2 \quad \text{Equação 12}$$

Neste caso, Y é a variável dependente (remoção de DQO em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de LAS (mg L^{-1}), ambas variáveis independentes para o modelo estatístico.

A confiabilidade dos resultados foi também avaliada pela análise dos valores preditos e resíduos, conforme Figuras 34 e 35.

FIGURA 34 – Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados.

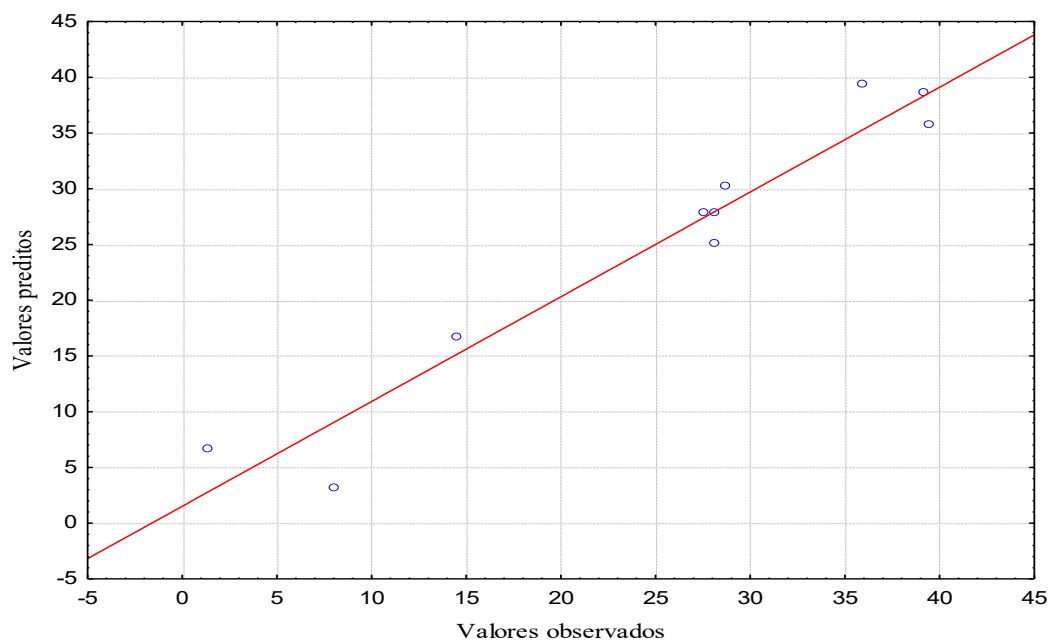
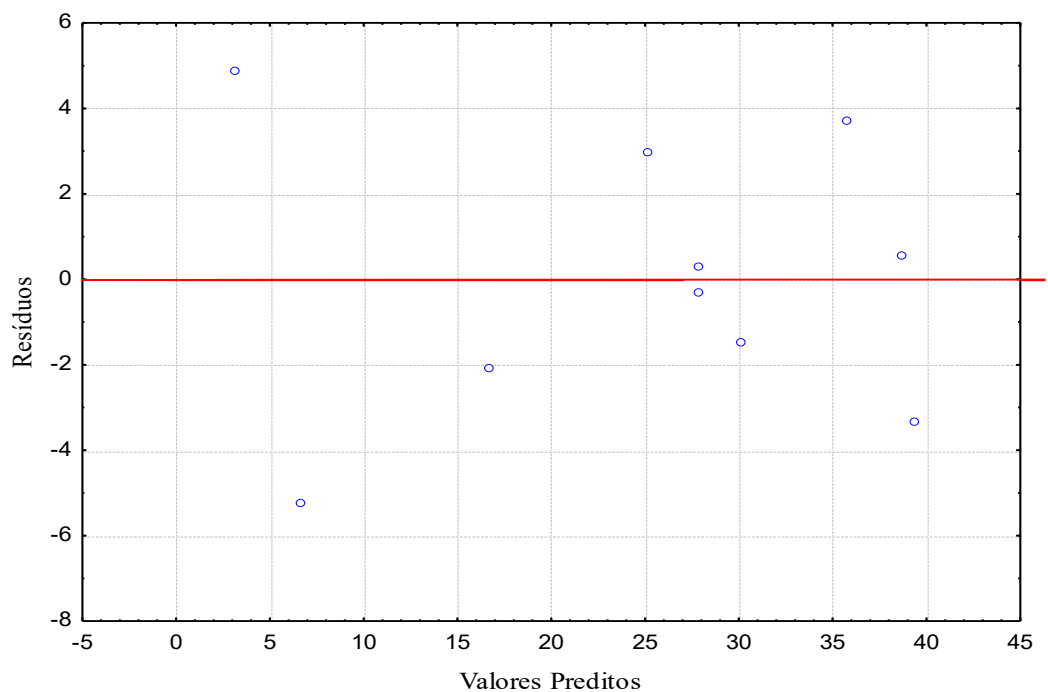


FIGURA 35 - Análise de significância do erro em relação aos preditos.



As Figuras 34 e 35 relacionam os valores preditos pelo erro, com a avaliação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória, representando boa consistência dos resultados. Os coeficientes de efeitos significativos, p valor menor do que 0,05 ou 5%, no modelo estatístico são apresentados na Tabela 16. Este modelo reduzido apresenta coeficiente de determinação de 0,87, variabilidade de 87% de ajuste dos resultados.

Tabela 16 – Coeficientes significativos do planejamento experimental.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	37.40750	0,00225	17.8942	56.92083
Pressão (Q)	-15.9797	0.00347	-90.4919	26.5731
(2) LAS inicial (L)	14.45100	0,00165	-14.7311	72.53513

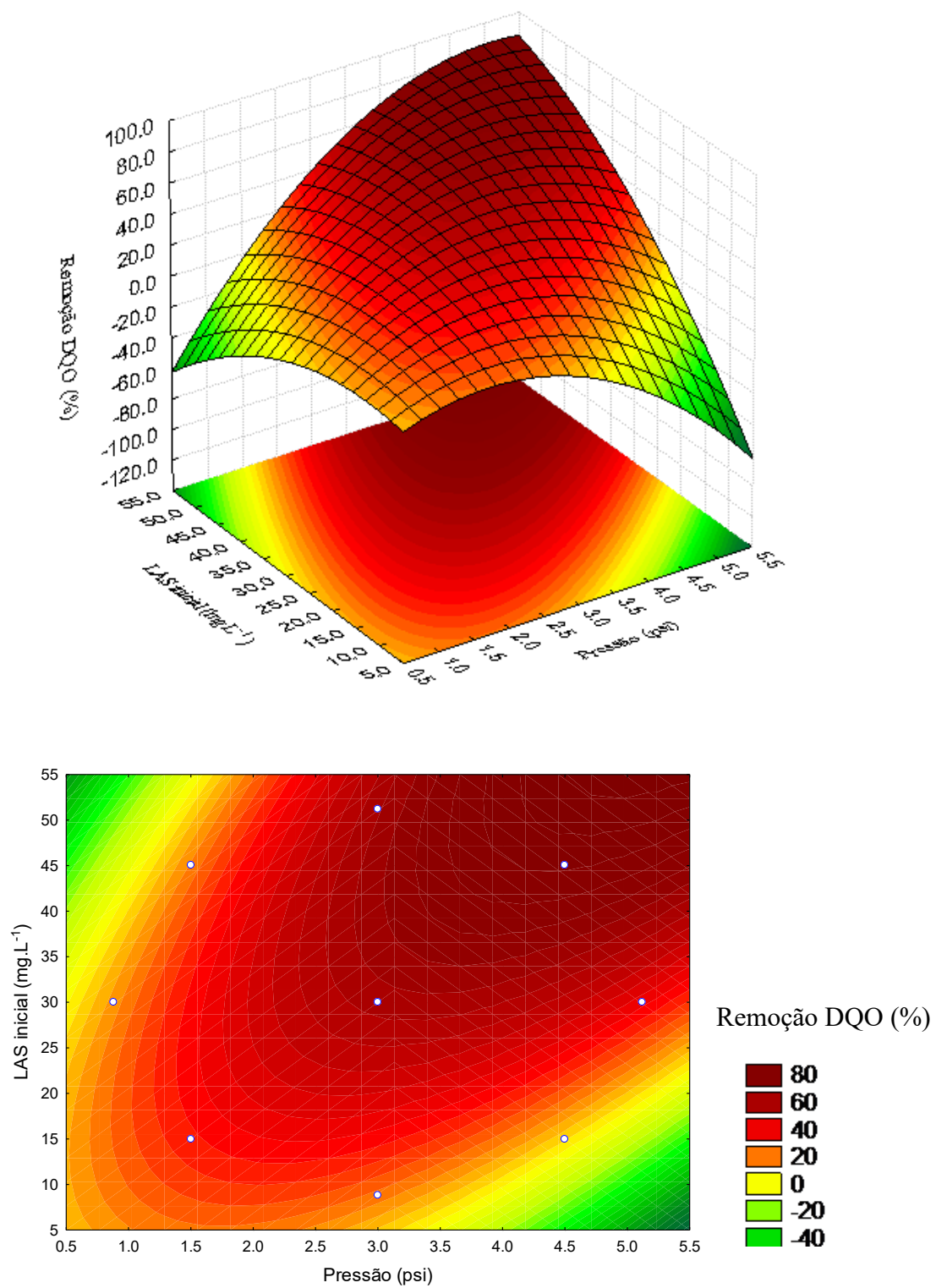
Legenda: Linear (L);

Conforme a análise estatística reduzida e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a Equação 13 que descreve o comportamento experimental mostrado no Gráfico 14.

$$Y = 37,40 + 14,45 x_2 - 15,97 x_2^2 \quad \text{Equação 13}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de DQO em %) e x_2 a concentração inicial de LAS.

FIGURA 36– Superfície de resposta e curva de contorno do ensaio de DQO em filtração de LAS.



Com base na Figura 36, observa-se boa eficiência de remoção de DQO (60%) para as condições aplicadas, referentes a retenção de LAS (40%). Observando este gráfico, a região que sugere o ponto ótimo está na faixa de pressão de 3,0 a 5,5 psi com concentrações iniciais de 40 a 55 mg L⁻¹ de LAS. Assim, as melhores condições para os ensaios de retenção do surfactante foram a maiores pressões e concentrações.

Em comparação ao trabalho de Kowalska et al, (2006) que obtiveram remoção de 95% de LAS e faixa de remoção de 65 a 85% de DQO, a partir de membranas semelhantes utilizadas neste trabalho. Os autores submeteram os ensaios de filtração na faixa de 5,0 a 10,0 psi a concentrações iniciais de 1600 mg L⁻¹ e DQO inicial de 5000 mg L⁻¹. Vale ressaltar que a região ótima refere-se no entorno de maiores concentrações de LAS.

5.3.3 Perspectivas do ensaio de filtração do diclofenaco de sódio em água destilada

Com a variação da concentração de diclofenaco de 10,0 a 15,0 mg L⁻¹ na pressão de 0 a 5,1 psi, os valores codificados e os resultados do planejamento estatístico são apresentados na Tabela 17, a partir da eficiência de remoção do parâmetro DQO.

Tabela 17 - Matriz de resultados dos ensaios de filtração de diclofenaco de sódio em água destilada.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	DIC	Pressão (psi)	Diclofenaco de sódio inicial (mg L ⁻¹)	Remoção DQO (%)
1	-1	-1	1,5	10,0	65,0
2	-1	1	1,5	15,0	61,25
3	1	-1	4,5	10,0	37,50
4	1	1	4,5	15,0	23,75
5	-1,41	0	0,9	12,5	6,25
6	1,41	0	5,1	12,5	7,50
7	0	-1,41	3,0	9,0	40,25
8	0	1	3,0	16,0	38,75
9	0	0	3,0	12,5	12,56
10	0	0	3,0	12,5	13,46

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 18. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,9622, com variabilidade de 96,22% para ajuste dos resultados experimentais.

TABELA 18 – Coeficientes do planejamento estatístico.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	-89.8750	0.002104	-125.136	-54.6144
(1) Pressão (L)	-7.9040	0.281175	-51.069	19.4525
Pressão (Q)	50.9531	0.003730	55.261	148.5516
(2) DIC inicial (L)	-11.9102	0.133954	-59.081	11.4401
DIC inicial (Q)	80.6406	0.000658	114.636	207.9266
1(L)x 2(L)	-2.5000	0.794511	-54.866	44.8660

Legenda: Linear (L); Quadrado (Q)

Com base na Tabela 18, as variáveis com efeitos significativos (p menor do que 5% de significância) marcadas de vermelho, foram a Pressão quadrática e o LAS quadrático. Além disso, a interação pressão e concentração do diclofenaco não foram significativas. Assim a variável pressão pode não exercer influência no sistema. A equação do modelo estatístico codificado é apresentado na Equação 14.

$$Y = -89,8750 - 7,9040 x_1 - 11,9102 x_2 + 50,9531 (x_1)^2 - 80,6406 (x_2)^2 - 2,5 x_1.x_2. \quad \text{Equação 14}$$

Neste caso, Y é a variável dependente (remoção de DQO em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de diclofenaco (mg L^{-1}), ambas variáveis independentes para o modelo estatístico.

A confiabilidade dos resultados foi também avaliada pela análise dos valores preditos e resíduos, conforme Figura 37 e 38.

FIGURA 37 - Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados.

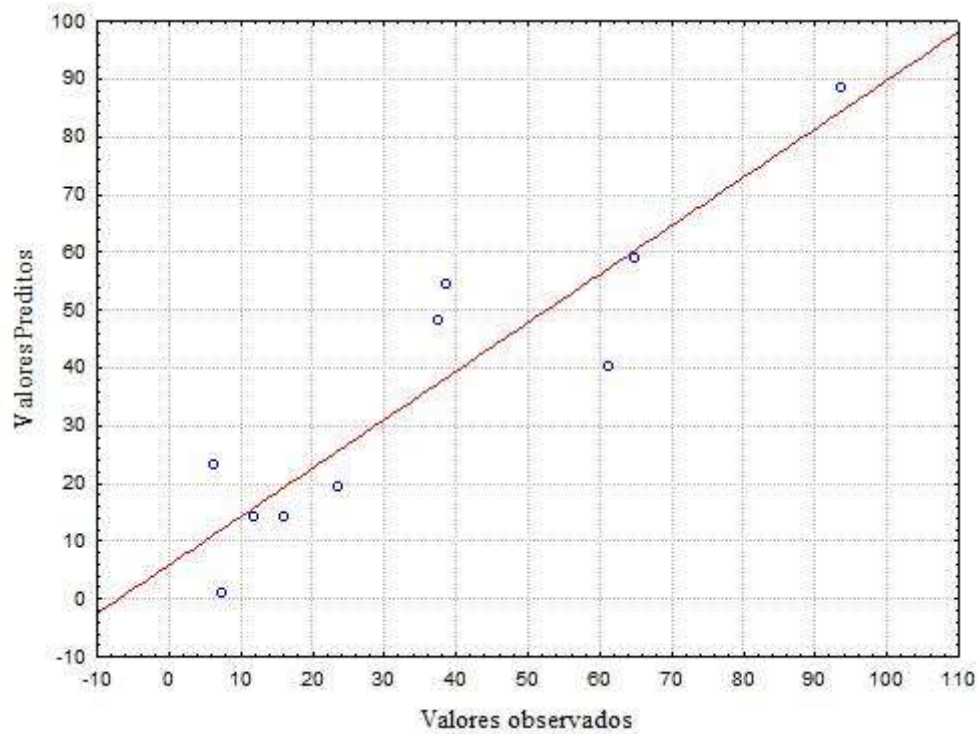
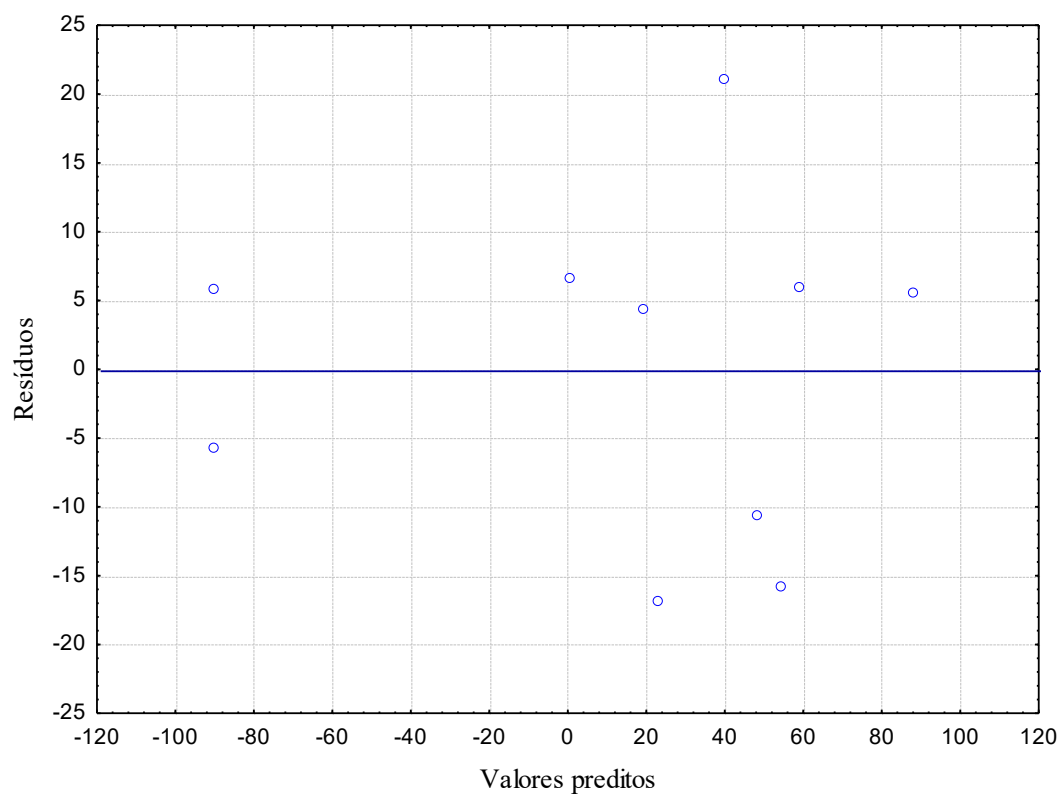


FIGURA 38 - Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados.



Analisando-se a Figura 36, observa-se boa consistência dos valores, o qual relaciona os valores observados, remoção de diclofenaco de sódio, com os valores preditos do modelo estatístico.

A Figura 37 relaciona os valores preditos pelo erro, com a avaliação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória.

Os coeficientes de efeitos significativos, p-valor menor do que 0,05 ou 5%, no modelo estatístico são apresentados na Tabela 19. Este modelo reduzido apresenta coeficiente de determinação de 0,9323, variabilidade de 93,23% de ajuste dos resultados.

Tabela 19 – Coeficientes significativos.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	-89.8750	0.000449	-124.199	-55.5506
Pressão (Q)	50.9531	0.001115	56.499	147.3131
Diclofenaco inicial (Q)	80.6406	0.000067	115.874	206.6881

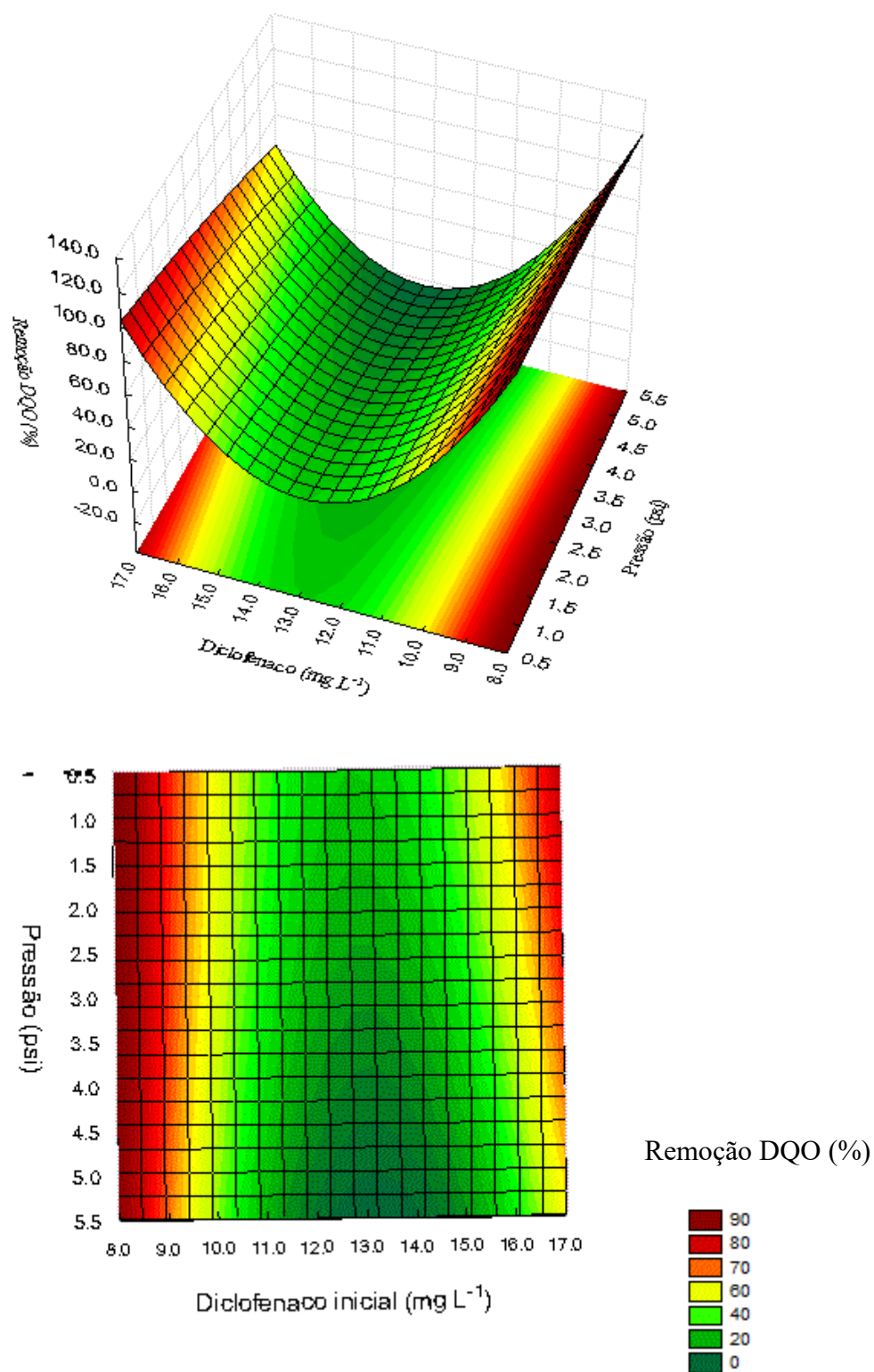
Legenda: Quadrado (Q)

Conforme a análise estatística reduzida e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 15 que descreve o modelo com a Figura 39.

$$Y = -89,875 + 50,9531 (x_1)^2 + 80,6406 (x_2)^2 \quad \text{Equação 15}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de DQO em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de diclofenaco de sódio (mg L^{-1}).

FIGURA 39 – Superfície de reposta e curva de contorno de ensaio de DQO.



Em relação a análise de filtração do diclofenaco de sódio, exposto na Figura 39, a eficiência de remoção de DQO foi maior em menores concentrações iniciais do concentrado, especificamente, a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ com 93% de remoção. Estes resultados podem sustentar a hipótese defendida por Suárez et al. (2012), uma vez que em concentrações baixas, os monômeros e agregados apolares são permeáveis na membrana hidrofóbica.

Ao se analisar a Figura 39, observa-se que a faixa mínima de trabalho que foi de 14,0 a 10,0 mg L^{-1} com remoções de 30% de DQO, sob pressão de 4,0 a 5,5 psi.

Esta faixa mínima de trabalho também foi encontrada no trabalho de Yoon et al (2007) que obtiveram 30% de remoção da concentração de diclofenaco de sódio por ultrafiltração a partir de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ em ensaios de água potável. Segundo os autores, esta faixa de remoção se dá pelo tamanho molecular que é menor do que os diâmetros de corte das membranas utilizadas, 20 KDa.

5.3.4. Ensaios de filtração com água destilada e cafeína

Com a variação da concentração de cafeína de $5,0$ a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ na pressão de 0 a 6 psi, os valores codificados e os resultados do planejamento estatístico são apresentados na Tabela 20, a partir da eficiência de remoção do parâmetro DQO.

TABELA 20 - Matriz de resultados dos ensaios de filtração de cafeína em água destilada.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	CAF	Pressão (psi)	Cafeína inicial (mg L^{-1})	Remoção de DQO (%)
1	-1	1,0	1,5	10	6,25
2	-1	-1,0	1,5	5	7,5
3	1	-1,41	4,5	3,95	2,35
4	1	0,0	4,5	7,5	5,78
5	-1,41	1,41	0,9	11,05	17,5
6	1,41	0,0	5,1	7,5	8,75
7	0	-1,0	3,0	5	7,5
8	0	0,0	3,0	7,5	22,9
9	0	0,0	3,0	7,5	21,25
10	0	1,0	3,0	10	9,5

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 21. O coeficiente de determinação R^2 é de 0,7128, com variabilidade de 71,28% para ajuste dos resultados experimentais.

TABELA 21 – Coeficientes do planejamento estatístico.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	22,75048	0,028644	3,5335	41,96744
(1) Pressão (L)	2,41894	0,548015	-14,4763	24,15201
Pressão (Q)	-5,79276	0,301040	-37,4155	14,24444
(2) CAF inicial (L)	2,67814	0,504928	-13,8218	24,53433
CAF inicial (Q)	-7,38175	0,192593	-39,9753	10,44826

Legenda: Linear (L); Quadrado (Q)

A confiabilidade dos resultados foi também avaliada pela análise dos valores preditos e resíduos, conforme exposto nas Figuras 40 e 41.

FIGURA 40 - Análise de significância dos valores preditos em relação aos observados.

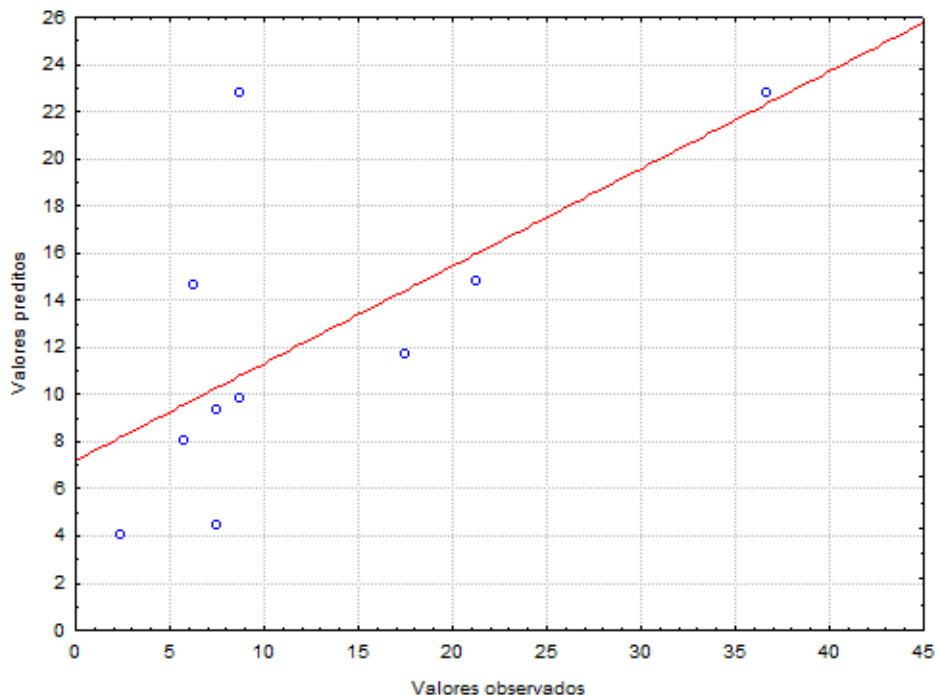
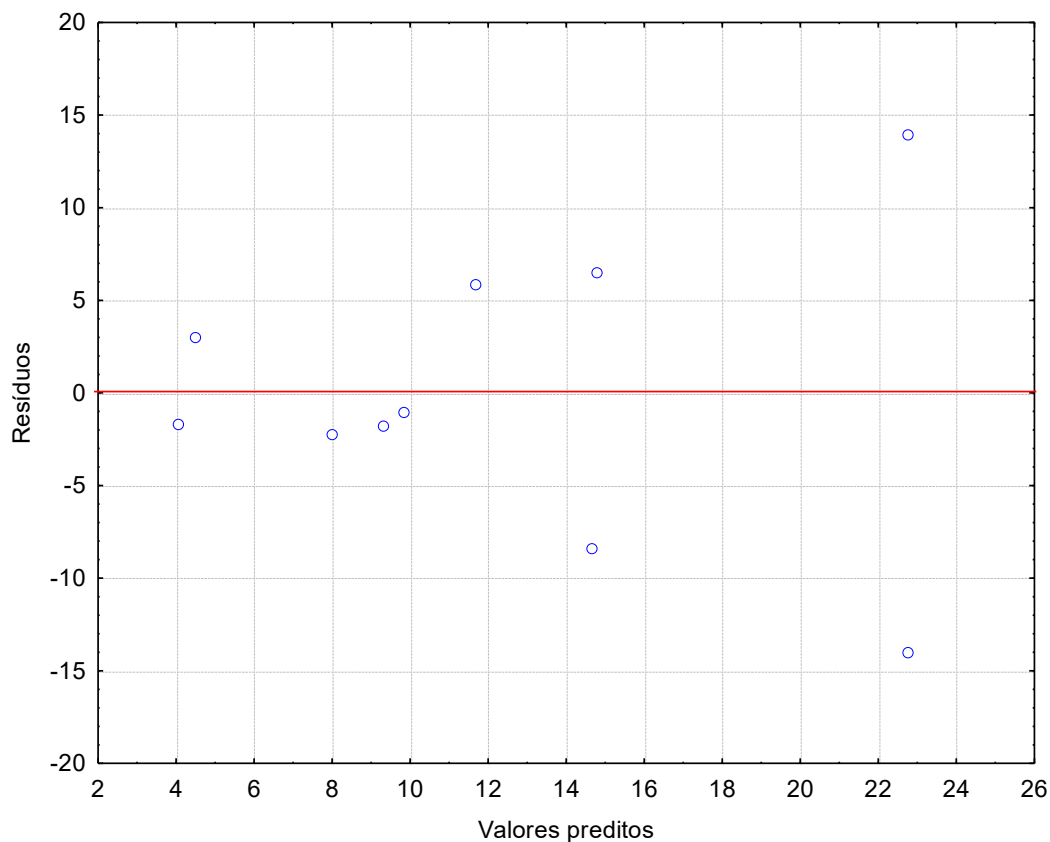


FIGURA 41 - Análise de significância do erro em relação aos preditos.



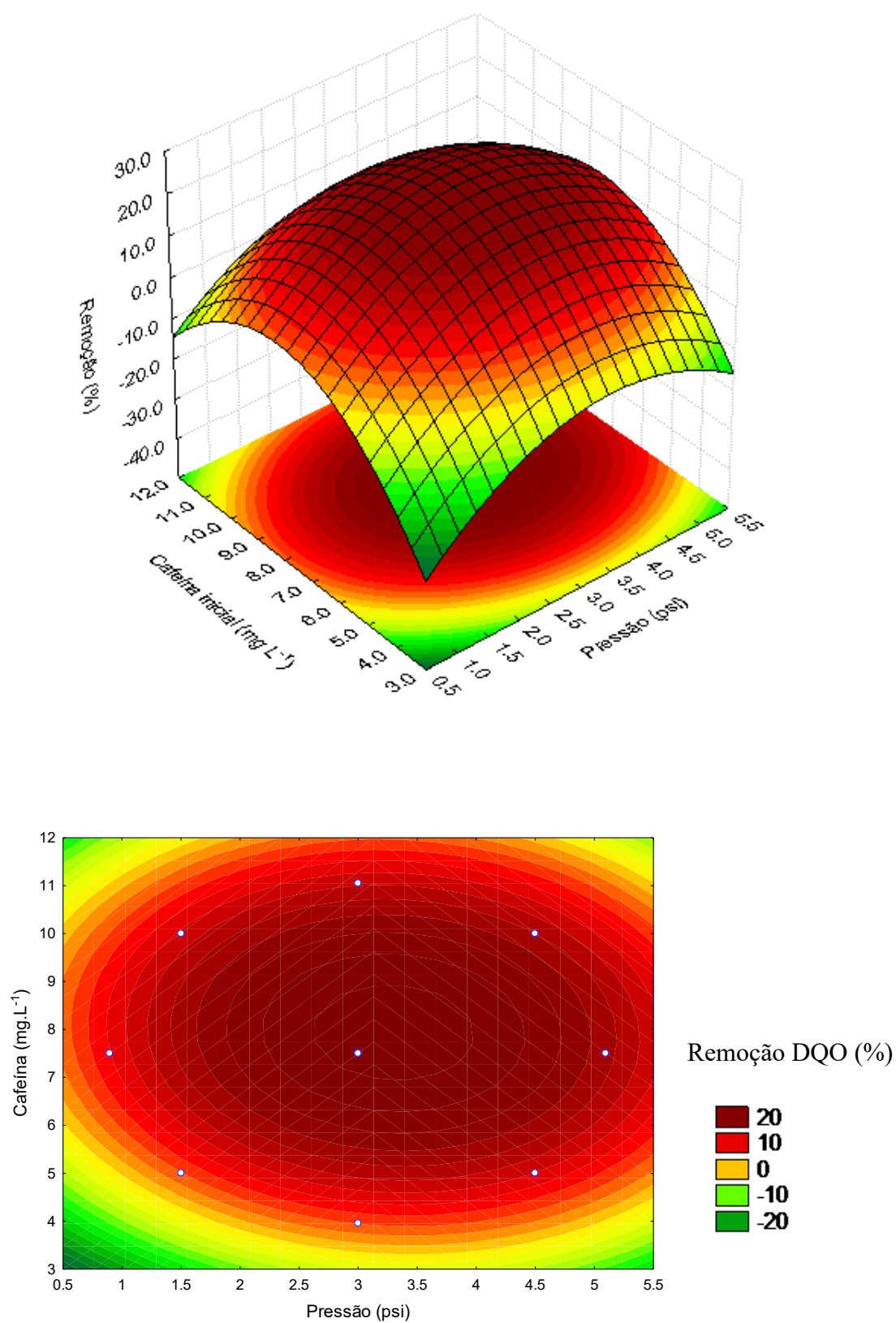
As Figuras 40 e 41 relacionam os valores preditos pelo erro, com a avaliação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória.

Conforme a análise estatística reduzida e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 16.

$$Y = 22,75 + 2,41x_1 - 5,79x_2 + 2,67(x_1)^2 - 7,38(x_2)^2 \quad \text{Equação 16}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de DQO em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de cafeína (mg L^{-1}).

FIGURA 42 - Superfície de resposta e curva de contorno do ensaio de filtração de cafeína.



Em relação a remoção de cafeína, observa-se por meio da Figura 42, que a pressão de 3,0 psi contribuiu para a maior remoção de DQO do permeado que foi de 20%, este fato pode ser explicado segundo Novalic et. al. (2000) que observaram a contribuição da pressão para o favorecimento do aumento do fluxo e maior força motriz para a filtração. Este resultado também corrobora com o encontro por Yoon et al. (2007) que obtiveram 30% para retenção de cafeína em membranas de ultrafiltração. Estes valores obtidos podem ser explicados pelo tamanho molecular do cafeína de 194,0 Da que é menor do que o diâmetro de corte da membrana de 10KDa.

Considerando que a seleção da variação de pressão utilizada neste trabalho se deu pela capacidade e configuração de fábrica da membrana (0,0 a 6,0 psi) e que as concentrações de cada contaminante foram mediante a literatura, a faixa de pressão que obteve maior retenção dos contaminantes nos ensaios foram a partir de 3,5 psi (Figura 43 e Tabela 21), pois esta promoveu a uma maior força motriz para o fluxo de permeabilidade da membrana. Além disso, pode-se observar que a alta remoção de DQO na solução com diclofenaco de sódio (80%) foi mediante ao seu tamanho molecular ser maior do que a cafeína (20%), enquanto que a retenção de DQO da solução de LAS (80%) pode ter sido influenciada pelo início da formação crítica micelar e pelas características hidrofóbicas, conforme (SUÁREZ et al., 2012).

FIGURA 43– Resumo dos resultados de filtração em todos os ensaios com água destilada

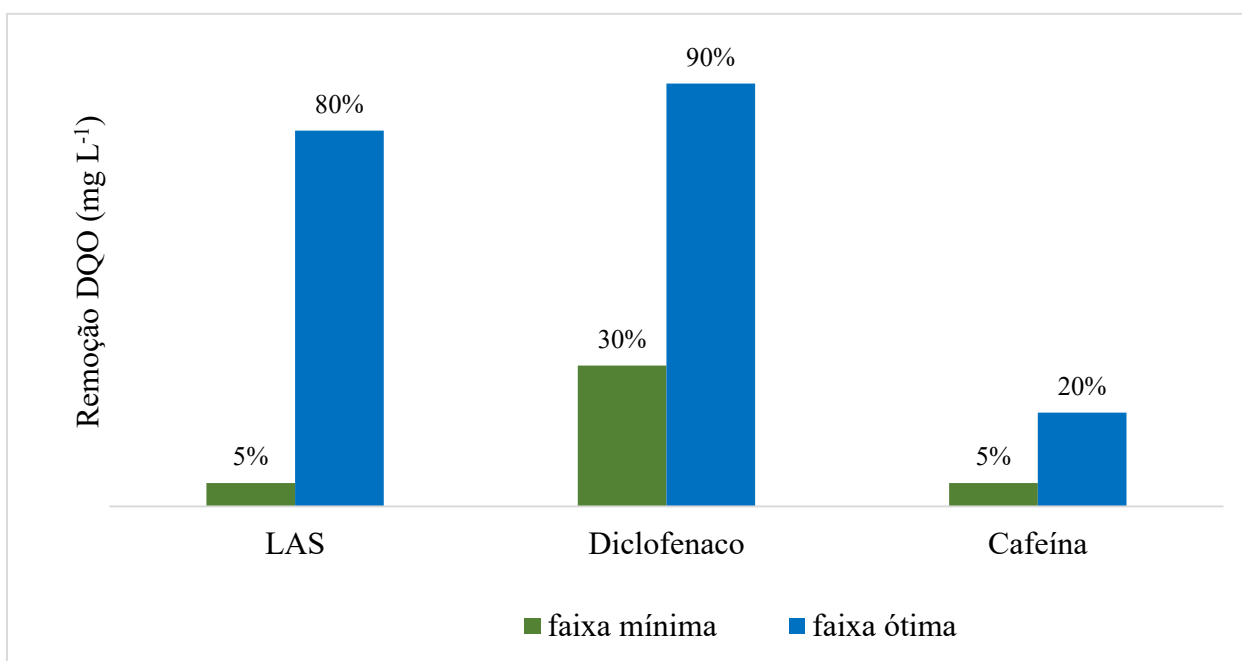


Tabela 21 – Condições de trabalho no estudo.

Condições			
Faixa mínima		Faixa ótima	
LAS	50,0 mg L ⁻¹ e TMP 1,0 psi	LAS	45,0 mg L ⁻¹ e TMP: 3,5 psi
Diclofenaco	14,0 mg L ⁻¹ e TMP 5,5 psi	Diclofenaco	8,0 mg L ⁻¹ e TMP: 5,5 psi
Cafeína	10,0 mg L ⁻¹ e TMP 1,5 psi	Cafeína	9,0 mg L ⁻¹ e TMP: 3,0 psi

Além disso, segundo Kowalska et. al. (2007) a eficiência de retenção de surfactantes aniônicos é maior em materiais hidrofóbicos, mediante menor formação da torta na superfície com os agregados micelares em concentrações superiores de 370 mg L⁻¹ de LAS, por ser um material inerte em contato com o efluente, evitando assim a possibilidade de contaminações dos ensaios. O material hidrofóbico das membranas também foi comprovado com os estudos de Majeska et. al. (2005) que concluíram que o caráter apolar é responsável pela redução do fluxo, por favorecer o agrupamento das caldas apolares dos surfactantes, favorecendo a formação do fouling, no entanto, este caráter favorece na maior retenção dos particulados.

Com base na Figura 43 e nas condições obtidas para a faixa de alta remoção destes contaminantes, Tabela 21, pode-se observar que a maior pressão e concentração promoveu na maior eficiência de remoção, exceto quanto à cafeína. Neste sentido, Heo et al. (2012) analisaram a retenção de fármacos com pesos moleculares semelhantes à cafeína, o bisfenol A e 17β – estradiol, em efluentes sintéticos em concentrações iniciais de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹ por sistemas de ultrafiltração em membranas comerciais com diâmetro de corte de 5,0 a 30,0 kDa e obtiveram uma taxa de 70% de retenção de ambos contaminantes.

5.4 Ensaios de filtração do efluente sintético

5.4.3 Avaliação da filtração de LAS

A variação da concentração de LAS de 5,0 a 15,0 mg L⁻¹, diclofenaco de 10,0 a 15,0 mg L⁻¹ e cafeína de 5,0 a 10,0 mg L⁻¹ na pressão de 0 a 6 psi, e os valores codificados com os resultados

do planejamento estatístico são apresentados na Tabela 22. Os resultados apresentados foram obtidos por meio da análise de LAS – HPLC UV.

Tabela 22 – Matriz dos resultados de LAS da filtração de efluente sintético.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	LAS	Pressão (psi)	LAS inicial (mg L ⁻¹)	Remoção LAS (%)
1	-1,0	-1,0	1,0	5,0	23,84
2	1,0	-1,0	5,0	5,0	26,97
3	-1,0	1,0	1,0	15,0	56,13
4	1,0	1,0	5,0	15,0	81,65
5	-1,0	-1,0	1,0	5,0	45,40
6	1,0	-1,0	5,0	5,0	25,83
7	-1,0	1,0	1,0	15,0	60,32
8	1,0	1,0	5,0	15,0	37,13

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 23. O coeficiente de determinação R² é de 0,5760, com variabilidade de 57,60% para ajuste dos resultados experimentais.

Tabela 23 – Coeficientes de regressão do modelo estatístico.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	44,63250	0,001977	27,4095	61,85548
(1) Pressão	-1,77500	0,788978	-37,9960	30,89597
(2) LAS inicial	14,15750	0,084574	-6,1310	62,76097
1(L)x 2(L)	2,35000	0,724062	-29,7460	39,14597

A confiabilidade dos resultados foi também avaliada pela análise dos valores preditos e resíduos, conforme as Figuras 44 e 45.

FIGURA 44 – Relação entre os resíduos e os valores preditos do experimento.

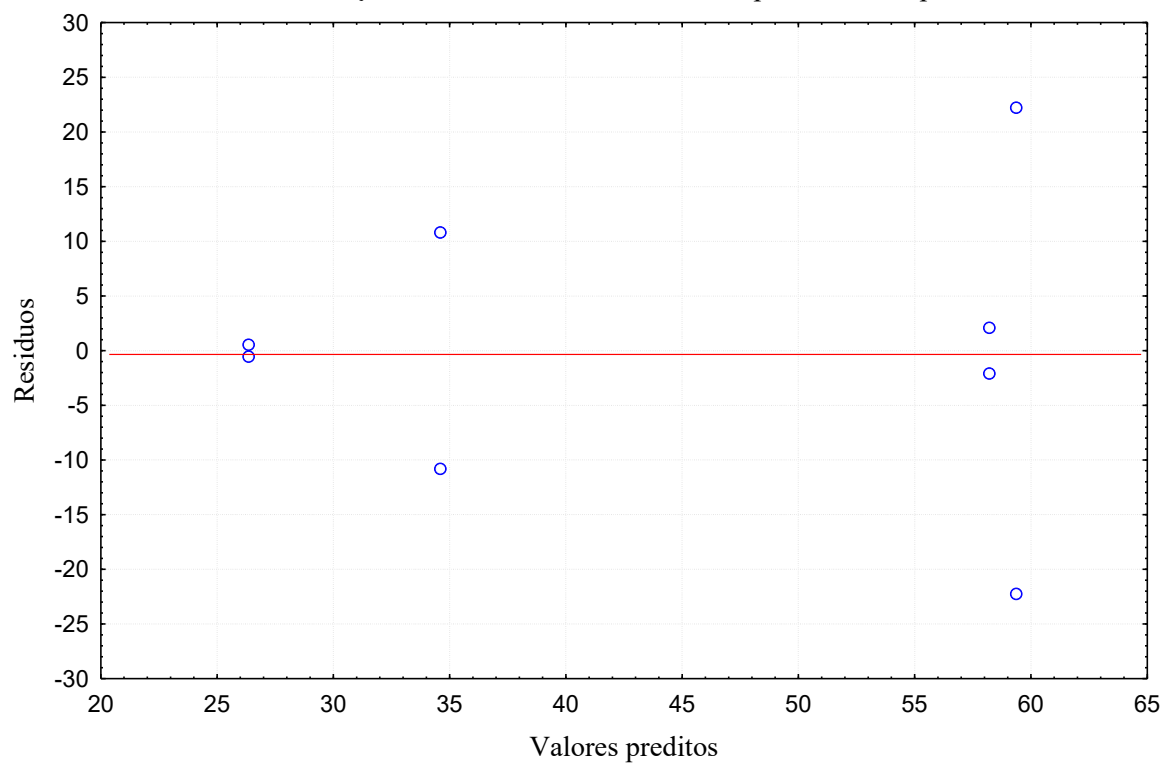
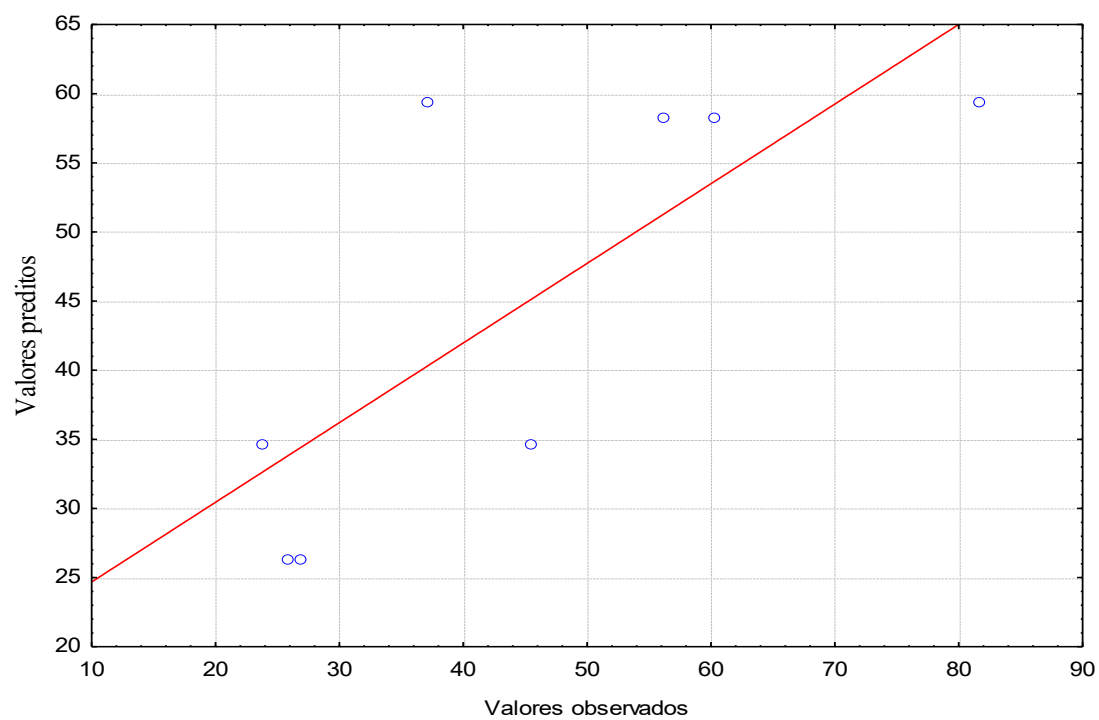


FIGURA 45 – Relação entre os valores preditos com os observados.



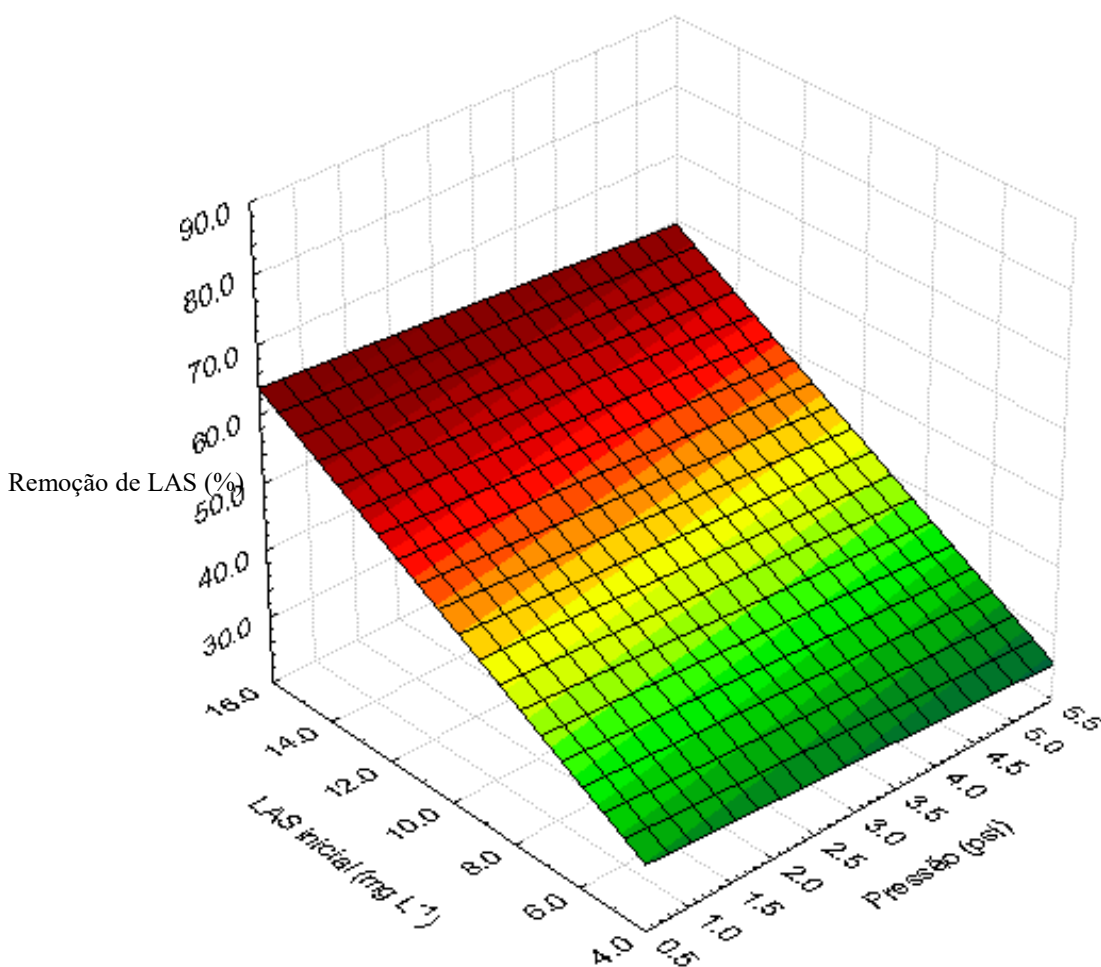
As Figuras 44 e 45 relacionam os valores preditos pelo erro, com a avaliação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória.

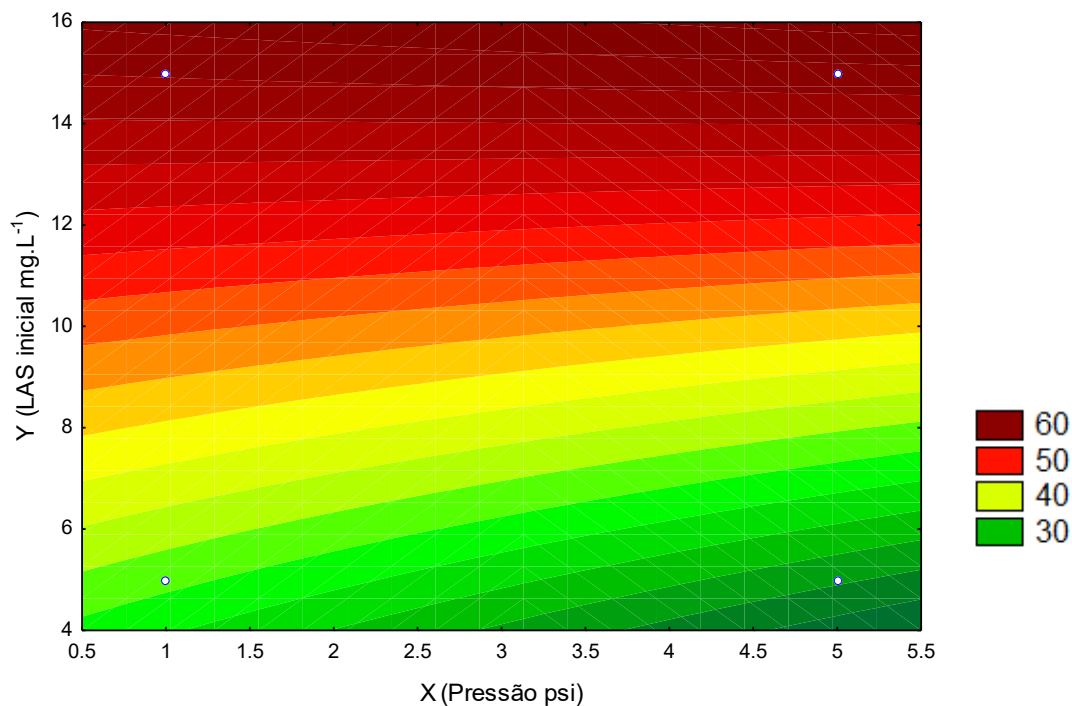
Conforme a análise estatística e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 17 que denota a Figura 46.

$$Y = 44,63 - 1,77 x_1 + 14,15 x_2 + 2,30 x_1 \cdot x_2 \quad \text{Equação 17}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de LAS em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de LAS (mg L^{-1}).

FIGURA 46 – Faixa de retenção do LAS em efluente sintético.





Para os ensaios de filtração de LAS em efluente sintético, foi obtido 60% de retenção pelas membranas PVDF a partir de concentrações na faixa de 14 a 16 mg L⁻¹. Em trabalho semelhante de Fernández, et al. (2004) que obtiveram 70% de retenção em membranas de cerâmica a 10 kDa, sob mesmas condições de pressão.

Segundo Kowalska et al. (2006), esta tecnologia oferece maior seletividade e o reuso de efluentes com altas concentrações de detergentes, sendo que a eficiência de tratamento é fortemente dependente do material de composição das membranas. Com isto, os autores obtiveram 90% de remoção de LAS em efluente sintético por filtração de membranas de poliéstersulfona (5kDa), 75% em membranas de polisulfona (30kDa) e 90% em membranas pellicon modulares (5kDa). Valores

semelhantes aos obtidos neste trabalho, sendo que as membranas utilizadas também foram de material poliméricas do tipo poliéster.

5.4.2. Avaliação da filtração de diclofenaco de sódio

A variação da concentração de LAS de 5,0 a 15,0 mg L⁻¹, diclofenaco de 10,0 a 15,0 mg L⁻¹ e cafeína de 5,0 a 10,0 mg L⁻¹ na pressão de 0 a 6 psi foram obtidos resultados da retenção de diclofenaco de sódio são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Matriz de resultados do diclofenaco de sódio em efluente sintético.

	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	DIC	Pressão (psi)	Diclofenaco inicial (mg L ⁻¹)	Remoção Diclofenaco (%)
Experimento					
1	-1,0	-1,0	1,0	5,0	13,24
2	1,0	-1,0	5,0	5,0	6,10
3	-1,0	-1,0	1,0	5,0	12,77
4	1,0	-1,0	5,0	5,0	15,87
5	-1,0	1,0	1,0	15,0	14,24
6	1,0	1,0	5,0	15,0	8,71
7	-1,0	1,0	1,0	15,0	9,05
8	1,0	1,0	5,0	15,0	26,08

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 25. O coeficiente de determinação R² é de 0,8589, com variabilidade de 85,89% para ajuste dos resultados experimentais.

Tabela 25 – Valores significativos do planejamento experimental.

Variáveis	Coefficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	15,20917	0,000716	10,71307	19,70527
(1) Pressão	2,90417	0,147368	-3,18387	14,80053
(2) DIC inicial	4,17583	0,048413	-0,64053	17,34387
1(L)x 2(L)	3,71083	0,083716	-1,57053	16,41387

A análise de erros foi feita com a relação entre os resíduos e preditos (Figura 47), e com os observados (Figura 48).

FIGURA 47 – Relação entre os resíduos com os valores preditos.

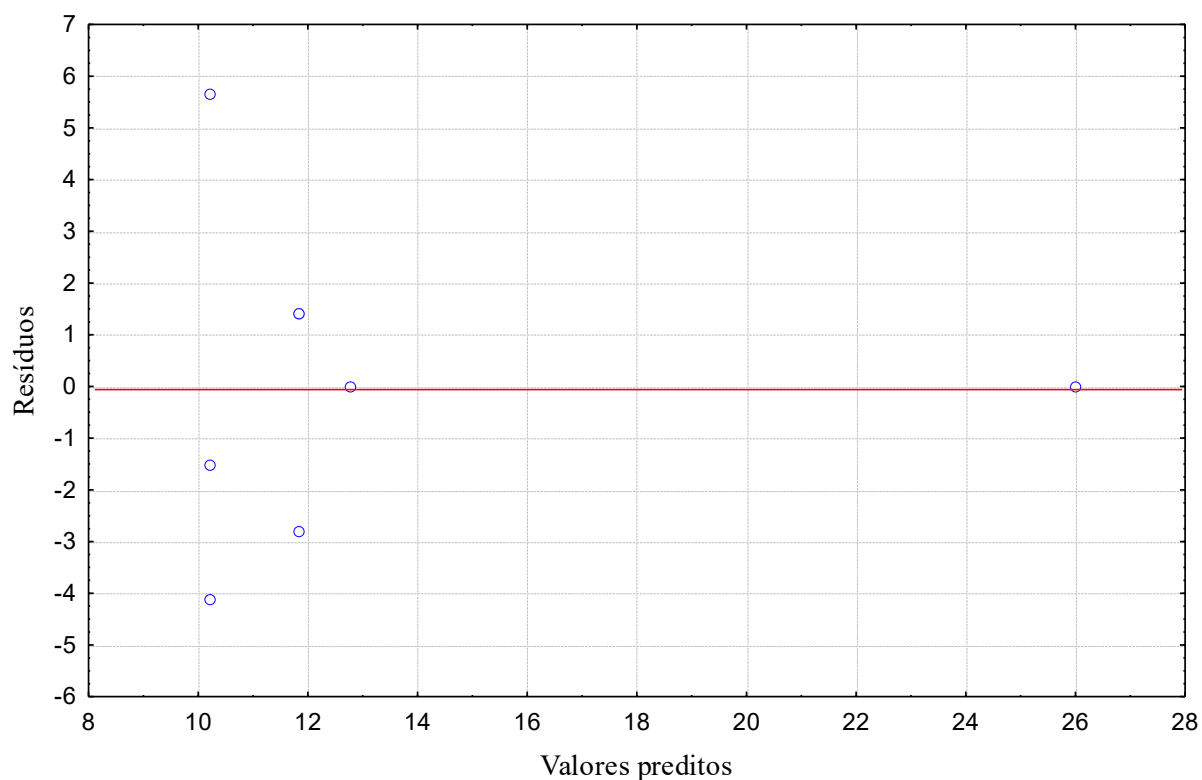
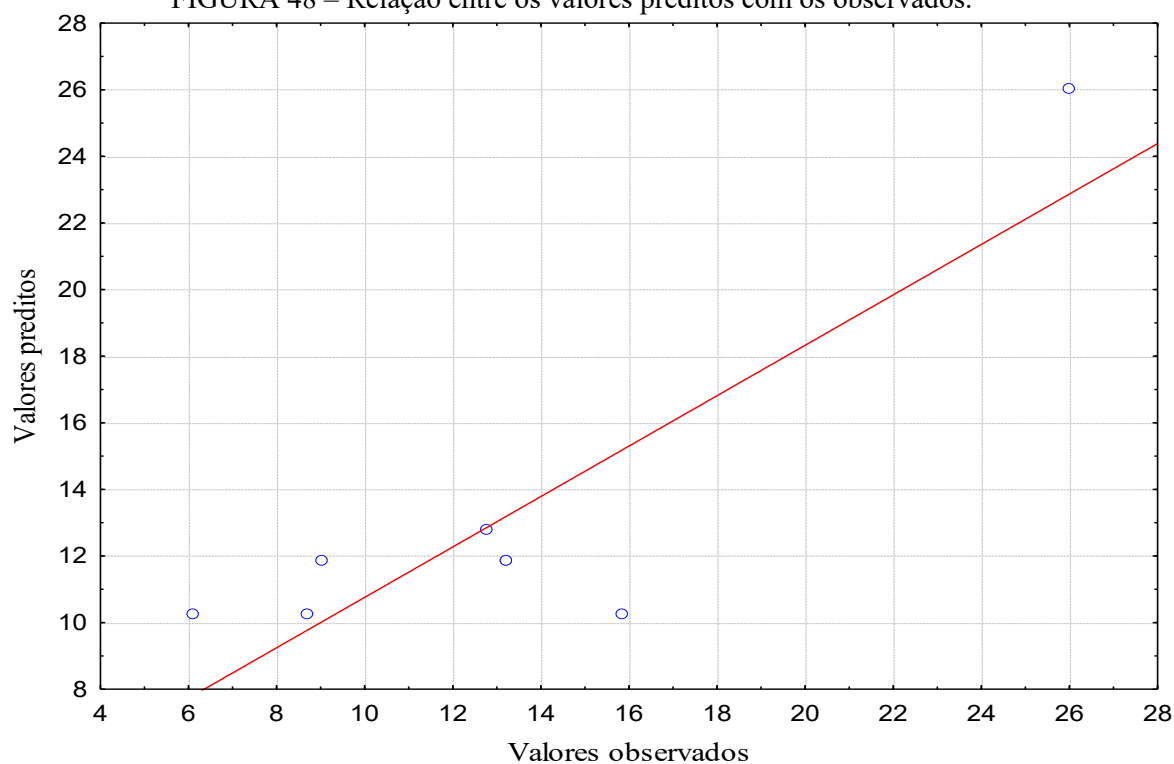


FIGURA 48 – Relação entre os valores preditos com os observados.



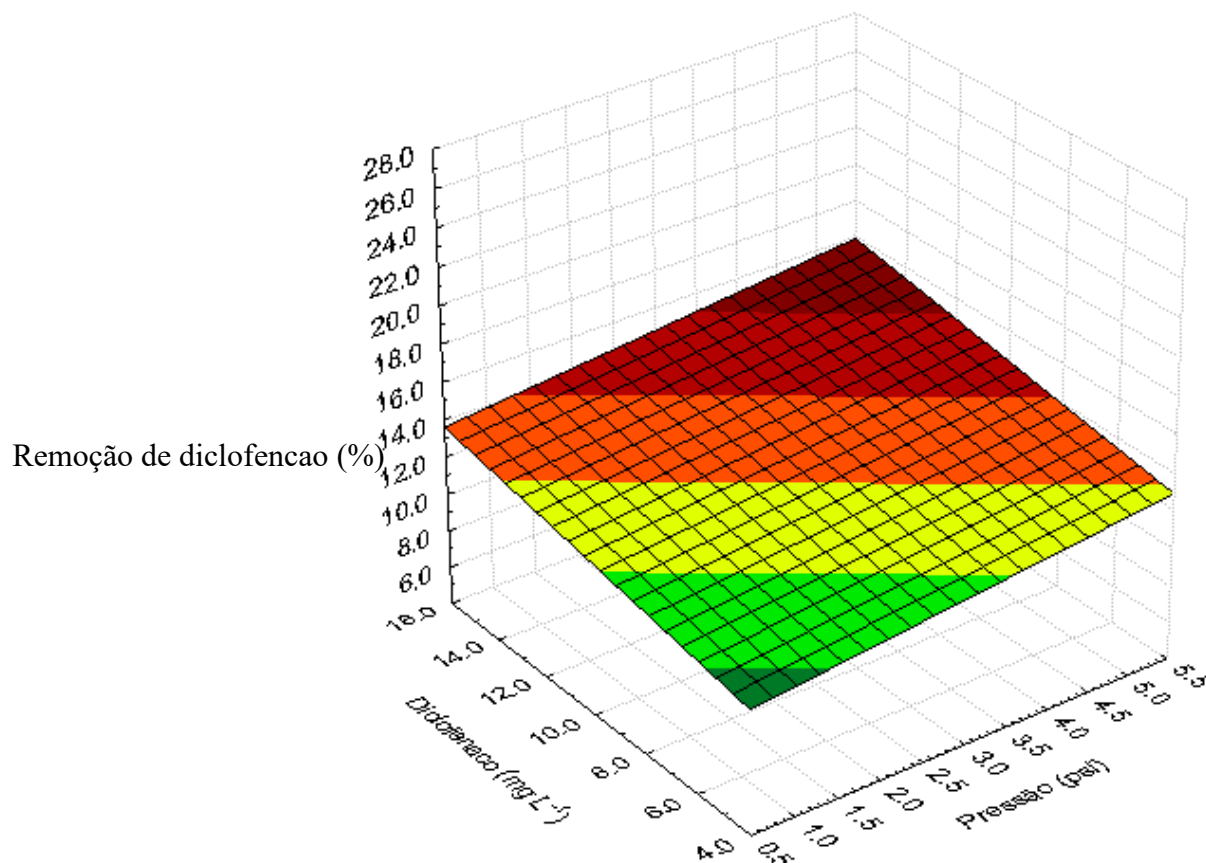
As Figuras 47 e 48 relacionam os valores preditos pelo erro, com a avaliação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória.

Conforme a análise estatística e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 18.

$$Y = 15,20 + 2,90x_1 + 4,17x_2 + 3,71x_1.x_2 \quad \text{Equação 18}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de diclofenaco em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de diclofenaco (mg L^{-1}).

FIGURA 49 – Faixa de retenção de diclofenaco na filtração de efluente sintético (%).



Em relação a filtração de diclofenaco de sódio, foi obtido 16% de remoção pelas membranas MBR de ultrafiltração. Este valor pode ser explicado pela diferença de tamanho molecular do diclofenaco em relação aos outros compostos do efluente sintético que competiram na adsorção da membrana hidrofóbica (KOWALSKA, 2006).

Quando comparado com a filtração deste composto em água destilada, a alta concentração inicial de diclofenaco obteve menor eficiência de remoção de DQO. No entanto, em efluente sintético, a máxima eficiência de remoção do diclofenaco foi obtida para concentrações iniciais altas para a faixa de pressão de 4,5 a 5,5 psi, o que pode ser observado que os constituintes do efluente sintético contribuíram para a formação da torta ao longo do tempo de filtração, aumentando assim a eficiência de retenção do contaminante (Suárez, 2012).

5.4.3. Análise de filtração de cafeína

Com a variação da concentração de LAS de 5,0 a 15,0 mg L⁻¹, diclofenaco de 10,0 a 15,0 mg L⁻¹ e cafeína de 5,0 a 10,0 mg L⁻¹ na pressão de 0 a 5 psi, os resultados da retenção de cafeína são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Matriz de resultados do ensaio de filtração de cafeína em efluente sintético.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	CAF	Pressão (psi)	Cafeína inicial (mg L ⁻¹)	Remoção CAF (%)
1	-1,0	-1,0	1,0	5,0	0,16
2	1,0	1,0	5,0	10,0	5,80
3	-1,0	1,0	1,0	10,0	5,77
4	1,0	-1,0	5,0	5,0	0,95
5	-1,0	1,0	1,0	10,0	4,32
6	1,0	-1,0	5,0	5,0	0,77
7	-1,0	-1,0	1,0	5,0	2,07
8	1,0	1,0	5,0	10,0	3,90

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 27. O coeficiente de determinação R² é de 0,8555, com variabilidade de 85,5% para ajuste dos resultados experimentais.

Tabela 27 – Efeitos significativos dos resultados.

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	3,236250	0.000138	2,32243	4,160066
(1) Pressão	-0,081250	0,836735	-2,01013	1,685131
(2) CAF inicial	2,248750	0,001002	-2,64987	6,345131
1(L)x 2(L)	0,046250	0,906501	-1,75513	1,940131

Os testes de confiabilidade dos resultados foram apresentados pelas Figuras 50 e 51.

FIGURA 50 –Relação entre o erro e os valores preditos.

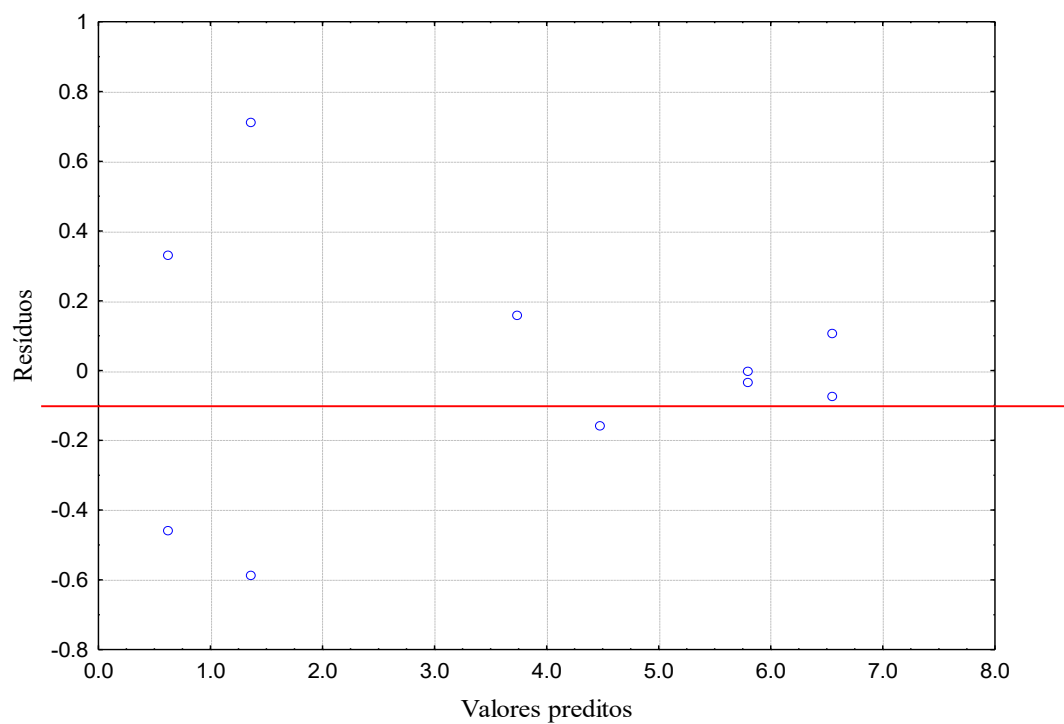
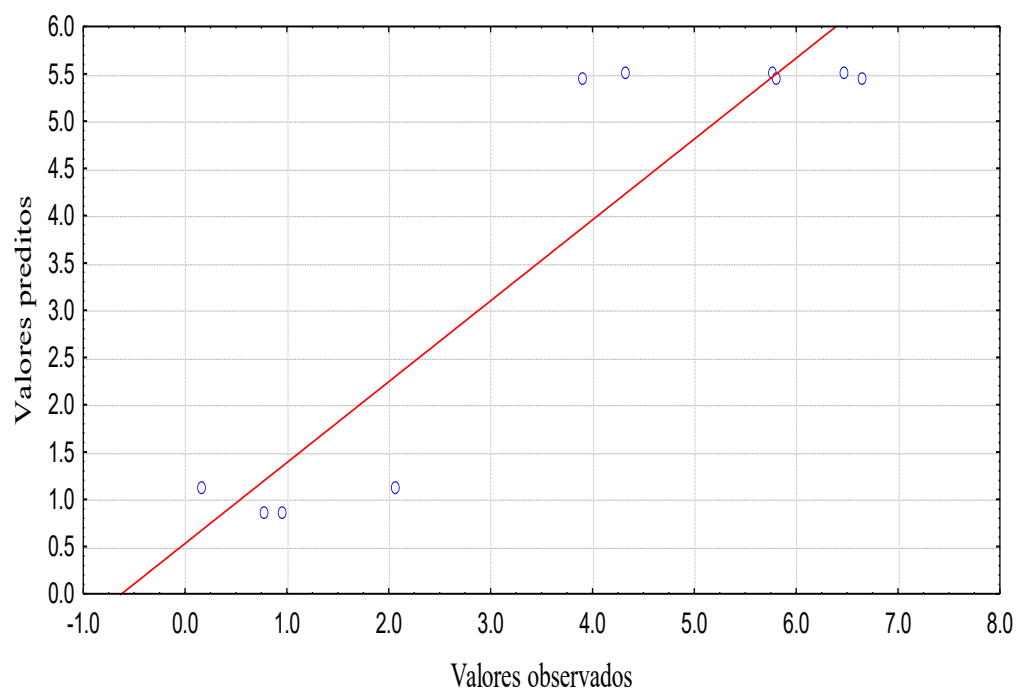


FIGURA 51- Relação entre os valores preditos e observados.



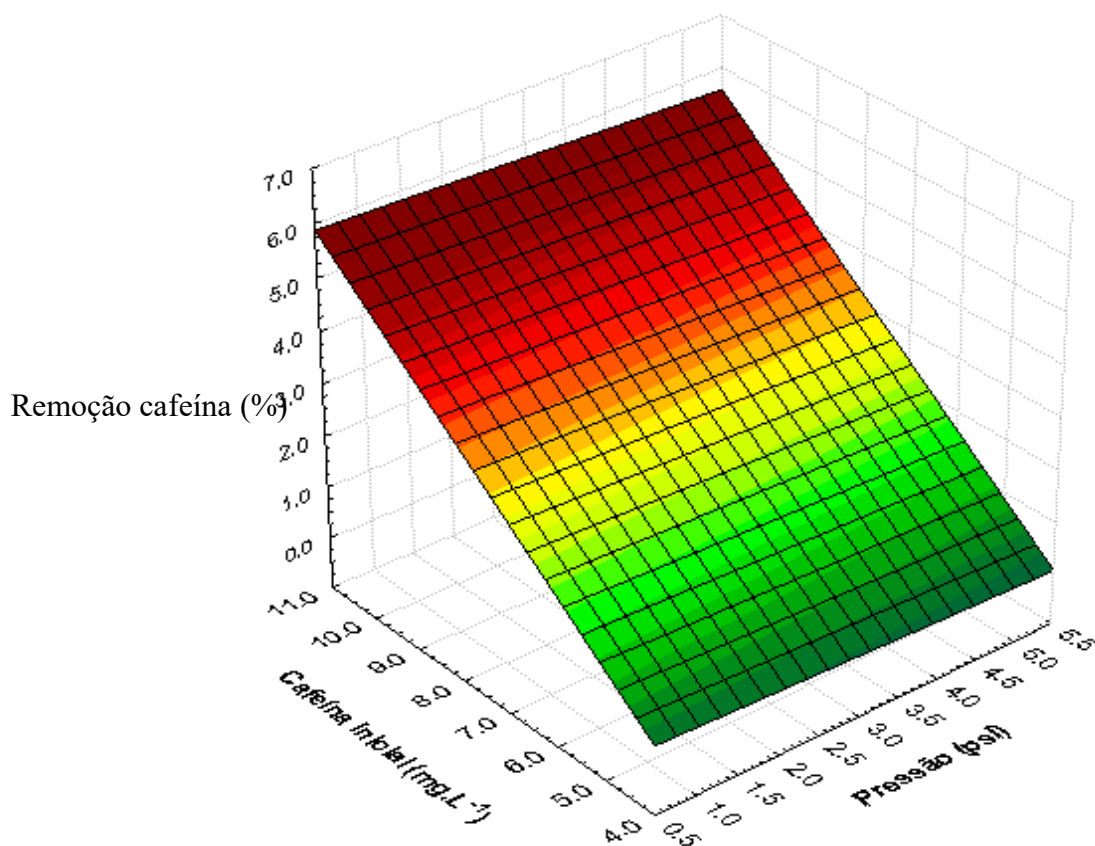
As Figuras 50 e 51 relacionam os valores preditos pelo erro, com a avaliação da hipótese de variável constante representada por uma distribuição aleatória.

Com a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 19.

$$Y = 3,23 - 0,08 x_1 + 2,24x_2 + 0,04x_1x_2 \quad \text{Equação 19}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de cafeína em %), x_1 a pressão (psi) e x_2 a concentração inicial de cafeína (mg L^{-1}). A confiabilidade dos resultados foi também avaliada pela análise dos valores preditos e resíduos, conforme Figura 52.

FIGURA 52 – Faixa de retenção da cafeína na filtração de efluente sintético.



Em relação a filtração de cafeína, foi obtido 6% de eficiência de retenção, o que pode ser explicada pelo tamanho molecular do composto, 194 Da, com o diâmetro de corte da membrana

que é de 10kDa. O que torna o composto permeável, a princípio, pelas membranas hidrofóbicas. Sendo que o composto da cafeína é de menor tamanho molecular dos compostos utilizados para a filtração.

6 CONCLUSÕES

A eficiência máxima de remoção de DQO para o ensaio de LAS foi de 60% para a pressão transmembrânica (TMP) acima de 3,0 psi, a partir da concentração inicial de 45 mg L⁻¹ deste surfactante; enquanto que para os ensaios de diclofenaco e cafeína foram obtidas remoções de 90% e 20%, respectivamente em pressões de 3,0 psi, a partir da concentração inicial de 8,0 mg L⁻¹ de diclofenaco e 9,0 mg L⁻¹ de cafeína. Sendo que nestas condições, pôde-se observar que a maior pressão e concentração promoveu a maior eficiência de remoção, exceto quanto à cafeína.

Em relação ao efluente sintético, as melhores eficiências de remoção foram obtidas para concentrações iniciais maiores dos contaminantes e para a faixa de pressão de 4,0 psi, sendo 60% de retenção de LAS, 16% e 6% de cafeína, respectivamente. Além disso, o material hidrofóbico das membranas auxiliaram na retenção do LAS e do diclofenaco, devido a adsorção das caldas apolares de suas estruturas. Em relação à cafeína, os resultados mostraram que a faixa ótima de trabalho é de 20% de remoção de DQO, e valor reduzido de concentração em efluente sintético, devido o seu tamanho molecular.

Foi observado também que eficiência de remoção para cada contaminante em função da pressão transmembrânica (TMP) influenciou o sistema a pressões acima de 3,0 psi e em concentrações elevadas para o LAS e cafeína. Além disso, o material hidrofóbico das membranas auxiliaram na retenção do LAS e do diclofenaco, devido a adsorção das caldas apolares de suas estruturas, com boa reprodutividade dos resultados.

7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Como proposta para melhorar o desempenho de retenção das membranas estudadas, os resultados do delineamento experimental utilizado indicam trabalhar em uma faixa de concentração máxima de $75,0 \text{ mg L}^{-1}$ e mínima de $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o LAS e de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o diclofenaco de sódio, aplicando a mesma variação de pressão 0,5 a 6,0 psi.

Ensaio com efluente real secundário proveniente de reatores UASB tratando esgoto doméstico devem ser conduzidos nas membranas de ultrafiltração visando a avaliação de poluentes emergentes e um polimento do efluente. O emprego de membranas de ultrafiltração removeria boa parte dos compostos recalcitrantes para o tratamento de efluentes o que viabilizaria os custos que são gastos em soluções anti-tensiômetros e demais reagentes, além de ser um sistema mais acessível financeiramente do que os sistemas de nanofiltração e osmose reversa.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, F. DE. **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico**. 121f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/85236> >. Acesso em: 16 jan. 2018.

ANDRADE, M. V. F. **Influência do tempo de detenção hidráulica e das condições nutricionais na remoção de surfactante aniônico de água residuária de lavanderia e seus efeitos na comunidade microbiana**. 2016. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-27032017-150006/pt-br.php> >. Acesso em: 20 dez. 2017.

APHA, AWWA and WPCF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Eaton, A.D; Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. (Eds.). 19th Edition American Public Health. Washington DC. 19 th edition, 1995.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 187–204, set. 2013. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S141341522013000300187&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ARCHER, A. C.; MENDES, A. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Separation of an Anionic Surfactant by Nanofiltration. **Environmental Science & Technology**, Washington DC, v. 33, n. 16, p. 2758–2764, 1 ago. 1999. Disponível em:< <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es980737c> >. Acesso em: 20 out. 2016.

BANI-MELHEM, K.; SMITH, E. Impact of Applying Electrocoagulation Pre-treatment Step on Grey Water Treatment by Submerged Membrane Bioreactor. **Proceedings of the Water**

Environment Federation, [s.l], v. 12, n. 10, p. 5238–5249, 2012. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/contentone/wef/wefproc/2012/00002012/00000010/art00003>>.

Acesso em: 27 nov. 2016.

BILA D., MONTALVÃO A.F., AZEVEDO D.A., DEZOTTI M. Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere**, Oxford, v.69, p.736-746, 2003. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507006303>>. Acesso em: 25 out. 2017.

BONFIM, J. H. et al. Remoção de alquilbenzeno linear sulfonato em esgoto doméstico tratado em reator UASB e lagoa de polimento. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p. 397–406, 2016. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522016000200397&script=sci_abstract&tlng=pt >. Acesso em: 25 out. 2017.

BRASIL. Decreto-Lei nº 13481, de 22 de junho de 2012. Dispõe sobre o programa de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Uberlândia – MG – PREMEND. Diário Oficial do Município, Uberlândia, MG, 26 junho 2012 nº 3938.

BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria n 204, de 29 de janeiro de 2007. Regulamenta o financiamento e a transferência dos recursos federais para as ações e os serviços de saúde, na forma de blocos de financiamento, com o respectivo monitoramento e controle. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil. Brasília.

CAVALCANTE, R. F.; MARINHO, G. M.; A. BARBOSA, B. C. Impactos Ambientais do Alquil benzeno Sulfonado Linear. **HOLOS**, Ribeirão Preto, v. 4, n. 01, p. 135, ago. 2014. Disponível em< <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1247>>. Acesso em: 26 out. 2017.

CHATTARAJ, S. C.; DAS, S. K. Effect of Formulation Variables on Dissolution Profile of Diclofenac Sodium from Ethyl- and Hydroxypropylmethyl Cellulose Tablets. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, Abingdon Oxon, v. 22, n. 7, p. 555–559, 1996. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3109/03639049609063208>>. Acesso em: 20 out 2017.

CHATTOPADHYAY, ARUN. K.; MITTAL, K. L. **Surfactants in Solution**. CRC Press, Venezuela, 1996. 438 p. 64 v. Inclui índice. ISBN 9780824797928.

CIABATTIA, I. et al. Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater. **Desalination**, Hopkinton, v. 245, n. 1–3, p. 451–459, 15 set. 2009. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409003580>>. Acesso em: 20 out. 2017.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, Oxford, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 15 abr. 2012. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22305640>>. Acesso em: 14 out. 2017.

DUARTE, I. C. S. et al. Treatment of linear alkylbenzene sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor. **Bioresource Technology**, Barking Essex, v. 101, n. 2, p. 606–612, jan. 2010. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19751971>>. Acesso em :14 out. 2017.

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOU, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 505, p. 905–926, 1 fev. 2015. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714014594>>. Acesso em maio 2016.

FANE, A. Membrane bioreactors: design & operational options. **Filtration & Separation**, [s.l.], v. 39, n. 5, p. 26–29, jun. 2002. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0015188202801689>>. Acesso em: 10 out. 2017.

FANE, A.G. **Pressure driven membrane process – microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis**. Rio de Janeiro, 1994. Acesso em: 5 ago 2016.

FARIA, C. V. DE. **Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado de água residuária de lavanderia diluída em esgoto sanitário**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-26052015-164155/pt-br.php>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

FERNANDES, M.T.C.A. **Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação**. 2010. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2010-1/133-diss-marco-tulio-fernandes-2010/file>> Acesso em: 11 nov. 2017.

FERNÁNDEZ, E. et al. Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions. **Journal of Membrane Science**, [s.l], v. 246, n. 1, p. 1–6, 1 jan. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738804002844>>. Acesso em nov. 2017.

FERREIRA, A. P. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, p. 1884–1892, dez. 2005. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2005000600038>. Acesso em: 20 nov. 2017.

FIELD, R. W.; WU, J. J. Modelling of permeability loss in membrane filtration: Re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux. **Desalination**, Hopkinton, v. 283,

p. 68–74, 1 dez. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411003596>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

FOCAZIO, M. J. et al. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States untreated drinking water sources. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 402, n. 2–3, p. 201–216, 1 set. 2016. Disponível em: <<http://sciencedirect.com/science/journal/00489697>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

GHAUCH, A.; ABOU ASSI, H.; BDEIR, S. Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: Bimetallic systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, n. 1, p. 64–74, 15 out. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410007375>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

GRANATTO, C. F. **Remoção de surfactante aniônico alquilbenzeno linear sulfonado em esgoto sanitário em reator anaeróbico de leito granular expandido em escala piloto**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-31072017-151812/en.php>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

HABERT A. C., BORGES C.P., NOBREGA R. **Processos de Separação por Membranas**. COPPE – UFRJ. 2006. 180p., il., (Escola piloto em engenharia química;3). Inclui bibliografia. ISBN 857650085X.

HALLING-SØRENSEN, B. et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1 jan. 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653597003548>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

HAMADA, N. et al. Avaliação Ecotoxicológica da Estação de Tratamento de Esgotos Suzano (São Paulo) Utilizando *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, Itajaí, v. 6, n. 1, p. 31–35, 15 dez. 2011. Disponível em:< J.Braz.Soc.Ecotoxicol.v.6n.1201131-35%20(1).pdf>. Acesso em: 14 jan. 2017.

HEO, J.; FLORA, J. R. V.; HER, N.; PARK, Y. G.; CHO, J.; SON, A.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17 β -estradiol in single walled carbon nanotubes-ultrafiltration (SWNTs-UF) membrane systems. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, n. 90, p. 39 - 52, 2012. Disponível em: < <https://pdfs.semanticscholar.org/c4a4/f38b66d539a9b7517d7a1606d56780e8eee7.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

HERA, 2007. **HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT**. HERA- LAS: Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of European Household Cleaning Products: LAS, Linear Alkylbenzene Sulphonate. CAS No. 68411-30-3, Version 3.0, 2007.

HESPANHOL, I. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. **Revista USP**, São Paulo, v. 0, n. 106, p. 79–94, 2 set. 2015.

HUANG, Y.-F. et al. Concurrent exposures to nonylphenol, bisphenol A, phthalates, and organophosphate pesticides on birth outcomes: A cohort study in Taipei, Taiwan. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 607–608, p. 1126–1135, dez. 2017. Disponível em:< <http://sciencedirect.com/science/journal/00489697> >. Acesso em: 09 set. 2017.

HUHNERFUSS, H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, Oxford v.56, n.6, p.583-592, 2004. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504002838>>. Acesso 21 jan. 2017.

IVANKOVIĆ, T.; HRENOVIĆ, J. Surfactants in the Environment. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, [s.l], v. 61, n. 1, p. 95–110, 1 jan. 2010. Disponível em: <https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=75548>. Acesso em jan. 2017.

JÖNSSON, B. et al. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Chichester, Wiley, 2000. Disponível em: <<http://rushim.ru/books/polimers/surfactants-and-polymers-in-aqueous-solution.pdf>>. Acesso em: 5 dez. 2016.

JORGENSEN, E.; CHRISTOFFERSEN, K. Short-term effects of linear alkylbenzene sulfonate on freshwater plankton studied under field conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Nova York, v. 19, n. 4, p. 904–911, 2000. Disponível em:<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620190417/abstract>>. Acesso em: fev. 2017.

LANGFORD, K. H. et al. Degradation of nonylphenol surfactants in activated sludge batch tests. **Water research**, Oxford v. 39, n. 5, p. 870–876, mar. 2005. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15743633>>. Acesso em: fev. 2017.

MINAS GERAIS. DN 1, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, Minas Gerais, 2008.

PINÊ J. H. et al. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Eng. Sanit. Ambient.** [online]. 2017, vol.22, n.3, pp.429-435. ISSN 1413-4152. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522017128719>>. Acesso em: jun. 2017.

KOS, L.; PERKOWSKI, J.; ŻYŁŁA, R. Decomposition of Detergents in Industrial Wastewater by AOP in Flow Systems. **Ozone: Science & Engineering**, Chelsea, v. 33, n. 4, p. 301–307, 1 jul. 2011. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.2011.583558>>. Acesso em jun. 2016.

KOWALSKA, I. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. **Desalination**, Oxford, v. 221, n.3, p.351-357, 3 jan. 2008. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191640700714X>>. Acesso em jun. 2016.

KOWALSKA, I.; MAJEWSKA-NOWAK, K.; KABSCH-KORBUTOWICZ, M. Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration. **Desalination**, Oxford, v. 198, n. 1-3, p. 124-131, out. 2006. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406011027>>. Acesso em jun. 2016.

KRUGLOVA, A. et al. Biodegradation of ibuprofen, diclofenac and carbamazepine in nitrifying activated sludge under 12°C temperature conditions. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 499, n. Supplement C, p. 394-401, nov. 2016. Disponível em:< <http://sciencedirect.com/science/journal/00489697>>. Acesso em jun. 2016.

LECHUGA, M. et al. Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 125, p. 1-8, mar. 2016. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014765131530172X>>. Acesso em jun. 2017.

LETICIA SUÁREZ, M. A. D. Transport mechanisms of detergent ingredients through ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 136, p. 115-122, 2014.

MULDER, MARCEL. **Basic principles of membrane technology**, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003, 742 p., 2 ed., ISBN 0792309782.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Anionic surfactants in treated sewage and sludges: Risk assessment to aquatic and terrestrial environments. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 99, n. 8, p. 2919-2929, 2008. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17706412>>. Acesso em jan. 2017.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Anionic surfactants in treated sewage and sludges: Risk assessment to aquatic and terrestrial environments. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2919–2929, 2008.

NASIRABADI, P. S.; SALJOUGH, E.; MOUSAVI, S. M. Membrane processes used for removal of pharmaceuticals, hormones, endocrine disruptors and their metabolites from wastewaters: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 51, p. 24146–24175, 1 nov. 2016. Disponível: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2016.1140081?journalCode=tdwt20>>. Acesso em: jan. 2018.

NOVALIC S., A. DABROWSKI, K.D. KULBE. Nanofiltration of Caustic and Acid Cleaning Solutions with High COD, **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 38, p. 125– 132, 1998. Disponível em :< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877498001216>>. Acesso em : jan. 2017.

OKADA, D. Y. et al. Evaluation of the microbial community of upflow anaerobic sludge blanket reactors used for the removal and degradation of linear alkylbenzene sulfonate by pyrosequencing. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking v. 96, p. 63–70, dez. 2014. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096483051400287X>>. Acesso em: out. 2017.

OSCHMANN, N.; NGHIEM, L. D.; SCHÄFER, A. I. Fouling mechanisms of submerged ultrafiltration membranes in greywater recycling. **Desalination**, Oxford, v. 179, n. 1, p. 215–223, 10 jul. 2005. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405002857>>. Acesso em out. 2017.

PAULA, L. O. DE. **Tratamento de água residuária da atividade automotiva por ozonização convencional e catalítica**. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil Universidade Federal de Uberlândia, 2014. Disponível em:< <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/14207>>. Acesso em 16 jan. 2017.

PEREIRA, R. O.; POSTIGO, C.; ALDA, M.L.; DANIEL, L.A.; BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, p. 789-799, 2011. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21087787> >. Acesso em out. 2016.

PREVIDELLO, B. A. F. et al. The pKa of acid-base indicators and the influence of colloidal systems. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 600–606, jun. 2006. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000300032 >. Acesso em out. 2016.

RADJENOVIC J. et al. Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. **Handbook Environmental Chemistry**, v.5, p. 37-101, 2007. Disponível em:< https://link.springer.com/chapter/10.1007/698_5_093 >. Acesso em jan. 2017.

RASANEN E., M. NYSTROM, J. SAHLSTEIN, O. TOSSAVAINEN, Purification and regeneration of diluted caustic and acidic washing solutions by membrane filtration. **Desalination**, Oxford, v. 149, p. 185–190, 2002. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916402007579>>. Acesso em jan. 2016.

RINALDI, R. et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1374–1380, out. 2007. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500054 >. Acesso em dez 2016.

SALGADO, B. C. B. et al. Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 1–8, mar. 2009. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522009000100001>. Acesso em maio 2017.

SCHWEIGER, J; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I. histopathological alterations

and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam v.68, 2004. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15145225> >. Acesso em maio 2016.

SEILER, L. R.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. **Ground Water**, v.37, n.3, p.405-410, 1999. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1745-6584.1999.tb01118.x/abstract> >. Acesso em fev 2017.

SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. Disponível: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/2148/1/2011_tese_ncsouza.pdf>. Acesso em maio 2017.

SUÁREZ, L. et al. Membrane technology for the recovery of detergent compounds: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 18, n. 6, p. 1859–1873, 25 nov. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12001736>>. Acesso em nov. 2016.

SUÁREZ, L.; DIEZ, M. A.; RIERA, F. A. Transport mechanisms of detergent ingredients through ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 136, n. Supplement C, p. 115–122, 5 nov. 2014. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586614005395> >. Acesso em nov. 2016.

TAMBOSI, J. L.; SENA, R. F.; GEBHARDT, W., MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Membrane bioreactor and advanced oxidation processes applied to wastewater containing non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs)**. 10th International Chemical and Biological Engineering Conference CHEMPOR 2008, Braga, Portugal. Anais do CHEMPOR, 2008.

TANAKA, Y.; NAKANISHI, J. Effect of linear alkylbenzene sulfonate on population growth of *Daphnia galeata*: A life table evaluation. **Environmental Toxicology**, Nova York, v. 16, n. 4, p. 344–348, 2001. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11501284>>. Acesso em maio 2016.

TOLLS, J.; HALLER, M.; SIJM, D. T. H. M. Extraction and isolation of linear alkylbenzenesulfonate and its sulfophenylcarboxylic acid metabolites from fish samples. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 71, n. 22, p. 5242–5247, 1999. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10575968>>. Acesso em jun 2016.

USEPA. United States Environmental Protection Agency – <http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>, acesso em jan de 2018.

VASCONCELOS, D. V.; GOMES, A. Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reúso usando processos oxidativos avançados. **Cadernos UniFOA**, Brasília, v. 4, n. 11, p. 35–46, 27 mar. 2017. Disponível em:< <http://revistas.unifoa.edu.br/index.php/cadernos/article/view/995>>. Acesso em jan. 2018.

VERGE, C.; MORENO, A.; BRAVO, J.; BERNA, J. L. Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS). **Chemosphere**. Oxford, v. 44, p. 1749-1757, 2000. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500005749>>. Acesso e, jan. 2018.

VON SPERLING, M. **Urban Wastewater Treatment in Brazil**. [s.l.] Inter-American Development Bank, 1 ago. 2016. Disponível em: <<http://publications.iadb.org/handle/11319/7783>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

WAHLBERG, C.; RENBERG, L.; WIDEQVIST, U. Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge and biota. **Chemosphere**, Oxford, v. 20, n. 1, p. 179–195, 1 jan. 1990. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004565359090095B>>. Acesso em maio 2017.

WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HÜHNERFUSS, H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.295, p.131-141, 2002. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969702000645>>. Acesso em jun 2017.

WENDLER, B.; GOERS, B.; WOZNY, G. Regeneration of process water containing surfactants by nanofiltration--investigation and modelling of mass transport. **Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research**, Oxford, v. 46, n. 4–5, p. 287–292, 2002. Disponível em:< <http://wst.iwaponline.com/content/46/4-5/287> >. Acesso em jun 2017.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; YOON, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. **Desalination**, Oxford, v.20, n. 2, p. 16-23, 2007. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406011908> >. Acesso em jun 2017.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S. Illicit drugs in the environment. **Philosophical Transactions of The Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences**. Londres, Vol. 367, 3965-3978. 2009. Disponível em:< <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/367/1904/3965> >. Acesso em jun 2017.